Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Tamara Aleksandrov Fabijanić

RAZVOJ REFERENTNIH PLOČICA TVRDOĆE PO VICKERSU POSTUPKOM METALURGIJE PRAHA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2014.

University of Zagreb

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL ARCHITECTURE

Tamara Aleksandrov Fabijanić

DEVELOPMENT OF REFERENCE VICKERS HARDNESS BLOCKS BY POWDER METALLURGY PROCESS

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2014.

Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Tamara Aleksandrov Fabijanić

RAZVOJ REFERETNIH PLOČICA TVRDOĆE PO VICKERSU POSTUPKOM METALURGIJE PRAHA

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Prof.dr.sc. Mladen Franz

Zagreb, 2014.

Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL ARCHITECTURE

Tamara Aleksandrov Fabijanić

DEVELOPMENT OF REFERENCE VICKERS HARDNESS BLOCKS BY POWDER METALLURGY PROCESS

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Prof. Mladen Franz, Ph.d

Zagreb, 2014.

PODACI ZA BIBILIOGRAFSKU KARTICU

UDK:	621.762:669.2:539.53
Ključne riječi:	referentne pločice tvrdoće po Vickersu, metalurgija praha, nanoprahovi, WC-Co tvrdi metali, jednolikost tvrdoće
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo Proizvodno strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje
Mentor:	Prof.dr.sc. Mladen Franz
Broj stranica:	182
Broj tablica:	50
Broj slika:	124
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	58
Povjerenstvo:	Dr.sc. Mladen Franz, red.prof.- mentor Dr.sc. Željko Alar, doc. – predsjednik Dr.sc. Prosper Matković, red.prof – član Metalurški fakultet u Sisku
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAHVALA

Na početku zahvaljujem se mentoru prof.dr.sc. Mladenu Franzu na ukazanom povjerenju i istraživačkoj slobodi prilikom odabira teme i tokom izrade doktorske disertacije. Zahvaljujem se na svim korisnim savjetima i smjernicama u konačnoj fazi izrade doktorske disertacije što ju je učinilo boljom. Također zahvaljujem i ostalim članovima povjerenstva, doc.dr.sc. Željku Alaru i prof.dr.sc. Prosperu Matkoviću na konstruktivnim savjetima i komentarima.

Željela bih se zahvaliti gđi. Milki Ledić i gosp. Ivanu Jerenu što su me uveli u čaroban svijet metalurgije praha nesebično dijeleći dugogodišnje stečena znanja i entuzijazam pri razvoju referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Moja vrata su im uvijek otvorena.

Zahvaljujem se gosp. Johannesu Pötschkeu iz Fraunhoffer Instituta u Dresdenu na gostoprimstvu i izradi referentnih pločica tvrdoće po Vickersu sinter HIP-postupkom kao i na svim odgovorima i objašnjenjima na poveći broj mojih pitanja.

Kolegi Marinu Šoufeku i kolegici Suzani Jakovljević zahvaljujem se na pomoći pri analizi mikrostrukture na skenirajućim elektronskim mikroskopima.

Hvala i kolegama iz Nacionalnog laboratorija za duljinu, Marku Katiću i Tomislavu Habeku, na izradi sustava za analizu veličine otiska te mjerenju hrapavosti, planparalelnosti i ravnoće.

Kolegama iz Laboratorija za ispitivanje mehaničkih svojstava zahvaljujem na preuzimanju svih zadataka koje sam trebala odraditi tijekom posljednjih mjeseci, posebice kolegici Miji Videc. Mia i tebe čeka doktorat, možeš računati na mene kada će biti potrebno. Željku Alaru hvala na prijateljskom pristupu, razumijevanju i oslobođenju od svakodnevnih obveza u laboratoriju. Nadoknadit ću sve, obećajem.

I na kraju, ali nikako po važnosti, zahvaljujem se cijeloj obitelji na podršci, strpljenju i razumijevanju. Puno hvala mami, tati, Jasni i Nenadu koji su se brinuli za moje dečke i bez čije pomoći ne bih uspjela.

Najveća hvala Juri, Vidu i Petru na motivaciji, snazi i ljubavi. Vi ste moja vječna inspiracija.

SADRŽAJ

SAŽETAK

Referentne pločice tvrdoće bitan su i neizostavan dio lanca mjerne sljedivosti za mjernu veličinu tvrdoća. Njihova kvaliteta direktno utječe na mjernu nesigurnost mjerenja tvrdoće. Iz navedenog razloga referentne pločice tvrdoće moraju pokrivati cijelu skalu vrijednosti tvrdoće. Referentne pločice tvrdoće po Vickersu za područje visokih tvrdoća proizvode se do vrijednosti tvrdoće približno 1500 - 1600 HV1. Radi osiguranja mjerne sljedivosti za područje vrijednosti tvrdoće približno 2000 HV te proširenja spektra materijala i postupaka dobivanja pristupilo se razvoju referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Primjenom nano praha volfram karbida kao polaznog materijala, prvi put korištenog za razvoj pločica, postignute su mikrostrukturne i mjeriteljske karakteristike koje su bolje od mjeriteljskih karakteristika postojeće referentne pločice tvrdoće po Vickersu stranog proizvođača koja predstavlja standardni referentni materijal čime je potvrđena hipoteza doktorske disertacije. Razvijene referentne pločice tvrdoće, s obzirom na postignute mikrostrukturne i mjeriteljske karakteristike, potencijalno bi mogle predstavljati referentni materijal tvrdoće nakon potvrđivanja stabilnosti tvrdoće kroz duže vremensko razdoblje.

Teorijski dio doktorskog rada sastoji se od triju osnovnih cjelina sadržanih u naslovu disertacije: mjerenje tvrdoće, referentne pločice tvrdoće i metalurgija praha. Mjerenje tvrdoće obuhvaća definiciju tvrdoće kao mjerne veličine s opisanom problematikom mjerne sljedivosti i kratkim osvrtom na postupak mjerenja tvrdoće po Vickersu. Detaljno su opisane karakteristike referentnih pločice tvrdoće s posebnim naglaskom na referentne pločice tvrdoće po Vickersu, materijale i postupak umjeravanja istih. Područje metalurgije praha, kao izrazito široko i opsežno područje, opisano je djelomično koncentriranjem na dijelove koji su predmet disertacije.

Eksperimentalni dio doktorskog rada kompleksan je i sastoji se od nekoliko cjelina. Primarni zadatak i cilj disertacije bio je razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha. Za razvoj referentnih pločica tvrdoće primijenjeni su različiti postupci metalurgije praha - sinteriranje u atmosferi vodika i sinter HIP, koji se pak sastoje od cijelog niza zasebnih, ali opet neraskidivih tehnoloških operacija, kao što su mljevenje, sušenje, parafiniranje, granuliranje, kompaktiranje i sinteriranje. Prilikom izrade varirani su pojedini parametri tehnoloških postupaka dobivanja kako bi se odredio optimalan za svaki od primijenjenih postupaka i postigao materijal najboljih karakteristika. Nakon razvoja i izrade

pristupilo se detaljnom ispitivanju i analizi referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Analizirane su postignute značajke, počevši od mikrostrukture pa sve do konačnih zahtjeva koji se postavljaju na mjeriteljske karakteristike referentnih pločica tvrdoće po Vickersu, s posebnim naglaskom na jednolikost tvrdoće ispitne površine kao najvažnijom karakteristikom. Radi osiguranja pouzdanosti mjerenja tvrdoće provedena su interkomparacijska mjerenja na primarnom etalonu tvrdoće sukladno HRN EN ISO 6507-3, na temelju kojih je izvršena procjena i proračun mjerne nesigurnosti umjeravanja razvijenih referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. U konačnici provedena je analiza sveukupnih rezultata ispitivanja i doneseni su zaključci o svakome od primijenjenih postupaka metalurgije praha za razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu.

Ključne riječi: *referentne pločice tvrdoće po Vickersu, metalurgija praha, nano prahovi, WC-Co tvrdi metali, jednolikost tvrdoće*

SUMMARY

Reference hardness blocks are an essential and infallible part of a measuring traceability chain for the measuring quantity of hardness. Their quality directly influences the measurement uncertainty of hardness measurement. For that reason reference hardness blocks must cover the whole scale of hardness values. Reference Vickers hardness blocks for the high hardness range are produced up to hardness values of approximately 1500 - 1600 HV1. Development of reference Vickers hardness blocks by different powder metallurgy processes was started in order to ensure measurement traceability for the hardness values of approximately 2000 HV1, as well as to enlarge the spectrum of materials and processes of manufacture. The application of tungsten carbide nano powders as a starting material, used for the first time for the block manufacture, provided for better microstructural and metrological characteristics than with the existing reference Vickers hardness block from a foreign producer, which represent a standard reference material, thus confirming the hypothesis of a doctoral dissertation. Developed blocks, with regard to the achieved microstructural and metrological characteristics, could potentially represent reference material for hardness after confirming the stability of the hardness over a longer period of time.

The theoretical part of the doctoral thesis consists of three main parts contained in the title of the dissertation; hardness measurement, reference hardness blocks and powder metallurgy. Hardness measurement includes the definition of hardness measurement with described traceability and brief review of the Vickers hardness method. Characteristics of the reference hardness blocks with special emphasis on the reference Vickers hardness blocks, material and calibration procedure are described in detail. The area of powder metallurgy, as an extremely broad and extensive area, is described partly focussing on the parts that are the subject of the dissertation.

The experimental part of the doctoral dissertation is complex and consists of several parts. The primary objective of the doctoral thesis was the development of reference Vickers hardness blocks by the powder metallurgy process. Different processes of powder metallurgy - liquid phase sintering in hydrogen and sinter HIP - were used for the development of the blocks, with the latter consisting of a number of separate yet imminent technological operations, such as milling, drying, waxing, granulating, compacting and sintering. The parameters of technological process of obtaining were varied in order to determine the optimal for each of the applied process and to achieve material with best characteristics. After the

development and manufacturing, detailed analysis of reference Vickers hardness blocks was carried out. Obtained features starting with microstructure to final requirements placed on the metrological characteristics of the blocks were analysed, with special emphasis on the uniformity of the test surface as the most important property. In order to ensure the reliability of hardness measurements the inter-comparison on the primary micro hardness standard according to HRN EN ISO 6507-3 was carried out on the basis of which the measurement uncertainty of developed reference Vickers hardness block calibration was calculated. Finally, an analysis of the overall test results and conclusions on each of the applied process of powder metallurgy for the development of reference Vickers hardness blocks were made.

Keywords: *reference Vickers hardness blocks, powder metallurgy, nano powders, WC-Co hard metals, hardness uniformity*

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Značenje
A	mm^2	površina otiska
A	-	konstanta vrijednosti 0,0028
Cg	-	slobodni, nevezani C
$\bar{d}$	mm	srednja vrijednost izmjerenih dijagonala
D	m	promjer bubnja
d	mm	srednja vrijednost dijagonala otisaka
d_1	mm	dijagonala otiska, minimalna srednja vrijednost izmjerene dijagonale
d_2	mm	dijagonala otiska
d_5	mm	maksimalna srednja vrijednost izmjerene dijagonale
d_{WC}	µm	aritmetička sredina presjeka zrna karbida
F	N	primijenjeno opterećenje
F_0	-	tablična varijabla F razdiobe
$F_{rač}$	-	izračunata varijabla F razdiobe
g	m^2/s	gravitacija
H		tvrdoća
H_0	-	hipoteza
H_1	-	hipoteza
HB	HB	tvrdoća po Brinellu
HL	HL	tvrdoća po Leebu
HMV	HV	mikrotvrdoća po Vickersu
HR	-	tvrdoća po Rockwellu
HRA	HRA	tvrdoća po metodi Rockwell A

HRB	HRB	tvrdoća po metodi Rockwell B
HRC	HRC	tvrdoća po metodi Rockwell C
HRN	HRN	tvrdoća po metodi Rockwell N
HRT	HRT	tvrdoća po metodi Rockwell T
HS	HS	tvrdoća po Shoreu
HV	HV	tvrdoća po Vickersu
k	-	faktor pokrivanja
k_b	-	stupanj slobode brojnika
k_n	-	stupanj slobode nazivnika
K_{IC}	$MN/m^{3/2}$	lomna žilavost
l	mm	duljina
l_1, l_2, l_3 ,l_4	µm	duljine pukotina nastalih na vrhovima Vickersova otiska
l_i	µm	izmjerena duljina pojedinačnih presjeka
m_1	g	masa ispitnog uzorka određena vaganjem na zraku
m_2	g	masa istisnine tekućine ispitnim uzorkom
n	-	broj mjerenja
n	-	broj presječenih WC zrna
P	-	interval povjerenja
P	kp	primijenjeno opterećenje
R_a	µm	hrapavost površine
SKO	-	suma kvadrata odstupanja
s_{xCRM-2}	HV	Standardna devijacija izmjerenih vrijednosti tvrdoće
T	°	temperatura
t	s	vrijeme opterećivanja
T	µm	ukupna duljina pukotine
U	mm	jednolikost nejednolikost tvrdoće
u_{CM}	HV	nesigurnost tvrdomjera na kojem se provodi umjeravanje

u_{CRM}	HV	nesigurnost umjeravanja referentnih pločica tvrdoće
U_{CRM}	HV	proširena mjerna nesigurnost umjeravanja pločica
U_{rel}	%	maksimalna dozvoljena nejednolikost tvrdoće
u_{xCRM-2}	HV	nesigurnost standardnog odstupanja uslijed nehomogenosti raspodjele tvrdoće po pločici
v	mm/s	brzina opterećivanja
W_G	N/mm	žilavost po Palmquist-u
W_K	$MN/m^{3/2}$	lomna žilavost po Palmquist-u
x_i	-	udio komponente i
$\overline{X_j}$	HV	aritmetička sredina podjele
α	°	kut između nasuprotnih stranica indentora
ρ	g/cm^3	gustoća
ρ_1	g/cm^3	gustoća tekućine na zraku
ρ_i	g/cm^3	gustoća komponente i
ρ_{th}	g/cm^3	teoretska gustoća

POPIS SKRAĆENICA

CIP	Cold isostatic pressing
HIP	Hot isostatic pressing
FESEM	Skenirajući elektronski mikroskop s emisijom polja
FSB	Fakultet strojarstva i brodogradnje
LFSB	Nacionalni laboratorij za duljinu
LIMS	Laboratorij za ispitivanje mehaničkih svojstava
NIST	National institute for Standards and Technology
PTB	Physikalische Technische Bundesanstalt
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop

POPIS SLIKA

POPIS TABLICA

1 UVOD

1.1 Općenito

Referentne pločice tvrdoće (*engl. reference hardness blocks*) koriste se za provjeru stanja ili umjeravanje tvrdomjera indirektnom metodom, kao i za provjeru primjerenosti ispitivanja tvrdoće s praktičnog stajališta na osnovi rezultata ispitivanja provedenih na referentnoj pločici [1]. Mogu se definirati referentnim materijalima tvrdoće. Njihova uloga kao referentnih materijala sve je značajnija zbog osiguranja mjerne sljedivosti umjernih laboratorija [2]. Pri umjeravanju tvrdomjera indirektnom metodom referentne pločice tvrdoće omogućuju istovremenu provjeru cijelog niza utjecajnih čimbenika: geometriju indentora, primijenjeno opterećenje, uređaj za očitanje i vrijeme (ciklus) opterećivanja na mjerenje tvrdoće, a koriste se kao indikator moguće devijacije navedenih čimbenika.

Referentne pločice tvrdoće moraju karakterizirati tri osnovna svojstva [1]: 1. jednolikost tvrdoće, 2. postojanost tvrdoće tijekom vremena, 3. pouzdanost referentnih vrijednosti. Najvažnije svojstvo referentne pločice tvrdoće jest jednolikost tvrdoće po cijeloj ispitnoj površini [3]. Jednolikost tvrdoće najvećim dijelom ovisi o kvaliteti materijala, načinu dobivanja, kao i o naknadnoj toplinskoj, tj. površinskoj obradi [1]. Materijal, način dobivanja i toplinska obrada moraju biti pomno odabrani kako bi se postigla homogena mikrostruktura. Jednolikost izmjerenih tvrdoća ovisit će također i o tvrdomjeru na kojem se provodi mjerenje. Navedeno upućuje da je za razvoj i proizvodnju referentnih pločica tvrdoće nužno koristiti tvrdomjer najbolje mjerne sposobnosti, tj. primarni ili referentni etalon tvrdoće. Sljedeće svojstvo koje mora karakterizirati referentne pločice tvrdoće jest stabilnost, tj. postojanost tvrdoće tijekom vremena [1]. Tvrdoća se ne smije mijenjati s obzirom na način dobivanja, te toplinsku i površinsku obradu materijala [4]. Posljednje svojstvo, ali nikako manje važno - pouzdanost referentnih vrijednosti očituje se u određivanju istih na primarnom ili referentnom etalonu tvrdoće, čime se ostvaruje sljedivost mjerenja. Primarnim etalonom tvrdoće utvrđuje se najbolja moguća realizacija definicije skale tvrdoće [5]. Pouzdanost u referentne vrijednosti također se očituje u zadovoljenju zahtjeva propisanih normom HRN EN ISO 6507-1 koji se odnose na primijenjeno opterećenje, brzinu opterećivanja i vrijeme primjene opterećenja tijekom postupka mjerenja. Kako bi se osigurala pouzdanost u kvalitetu i referentne vrijednosti, usvojen je postupak *lot-by-lot* proizvodnje, najčešće 20 referentnih pločica po seriji, neovisno o količini potražnje [4]. Prilikom određivanja referentnih vrijednosti tvrdoće osnovna je ideja smanjenje pogreške zbog nejednolikosti tvrdoće, a to se realizira mjerenjem na pozicijama raspoređenim preko cijele ispitne površine referentne pločice tvrdoće [3]. Referentna

vrijednost pločice tvrdoće određuje se na temelju srednje vrijednosti pet otisaka na definiranim pozicijama ovisno o obliku referentne pločice [6]. Kvaliteta referentnih pločica tvrdoće ima izravan utjecaj na mjernu nesigurnost umjeravanog uređaja i na mjerenje tvrdoće [7].

1.2 Dosadašnje spoznaje

Referentne pločice tvrdoće po Vickersu najviše se koriste za vrijednosti tvrdoća do 850-900 HV odnosno tvrdoće alatnih čelika obrađenih različitim postupcima toplinske obrade. Razvojem novih, suvremenih materijala, kojih su mehanička svojstva znatno poboljšana, zahtijeva se razvoj referentnih pločica tvrdoće iz navedenog područja. Ako se svakodnevna ispitivanja na tvrdomjeru provode u okviru određenih vrijednosti tvrdoće, preporučljivo je za provjeru primjerenosti ispitivanja i umjeravanje tvrdomjera indirektnom metodom odabrati referentnu pločicu tvrdoće koja odgovara tvrdoći ispitivanih dijelova [1].

Referentne pločice tvrdoće za područje visokih tvrdoća dosad su razvijene postupkom metalurgije praha. Postupcima metalurgije praha postižu se jednaka ili bolja svojstva od tradicionalnih postupaka oblikovanja metala, a uglavnom se koriste za proizvodnju tvrdih metala i metalnih kompozita. Najčešće mjerne metode mjerenja tvrdoće keramike i tvrdih metala jesu Vickersova i Knoopova, a konvencionalne vrijednosti Vickersove ili Knoopove tvrdoće bitne su pri specifikaciji istih [8]. Tako su znanstvenici National Institute of Standards and Technology (*NIST*) prvi razvili referentne pločice tvrdoće za područje visokih tvrdoća oznaka SRM 2830 i SRM 2831 za mjerenje Knoopove i Vickersove tvrdoće keramike i tvrdih metala. SRM 2831 je toplo izostatički prešan WC male veličine zrna u matrici od 12% Co vrijednosti tvrdoće 1500 HV1 [8]. Japanski proizvođač Yamamoto Scientific Tool Laboratory Co. Ltd za područje visokih tvrdoća razvio je referentne pločice tvrdoće od praha Si_3N_4 vrijednosti tvrdoće približno 1650 HV1 [9]. Pri razvoju navedenih referentnih pločica tvrdoće kao postupak dobivanja primijenjen je postupak toploga izostatičkog prešanja (engl. hot isostatic pressing), *HIP* [8], kojim se postiže teoretski potpuna gustoća i eliminira porozitet kao jedna od kritičnih veličina konvencionalnih postupaka metalurgije praha. Na taj se način postiže homogena mikrostruktura kao osnovni zahtjev koji se postavlja za referentne pločice tvrdoće.

Osim HIP-a cijeli je niz postupaka metalurgije praha. Mehanička svojstva i mikrostruktura dobivenoga sinteriranog materijala ovisit će o mnogim čimbenicima koji bi se mogli kategorizirati u dvije skupine: oni koji se odnose na karakteristike primijenjenih prahova (podrijetlo, način dobivanja, čistoća primijenjenih karbida i veziva, kemijski sastav, geometrija i veličina čestica praha) te one koji se odnose na tehnološki postupak dobivanja (karakteristike

mljevenja, kompaktiranja, parametri sinteriranja). Tako su, naprimjer, brzina i vrijeme mljevenja vrlo bitne varijable koje treba uzeti u obzir jer utječu na postignutu mikrostrukturu. Primijenjeno vrijeme ovisit će o vrsti mlina, intenzitetu mljevenja, odnosu veličine kuglice mlina i praha, temperaturi i sastavu praha [10]. Jedan od potencijalno najvećih problema postupaka metalurgije praha jest upravo zadržavanje male veličine zrna mljevenih prahova u sinteriranom proizvodu [11]. Potencijalne prednosti polaznih prahova nano veličine zrna mogu se realizirati jedino zadržavanjem male veličine zrna karbidne faze [12]. Rast zrna minimizira se dodatkom malih količina inhibitora rasta zrna, kao što su karbidi V, Cr, Ta i Nb [13], te smanjenjem vremena sinteriranja [11]. Također, prema literaturnim podacima smatra se da bi čestice veziva trebale biti znatno finije jer je njihova primarna zadaća popuniti sitne pore između zrna karbida te omogućiti sinteriranje pri nižim temperaturama i u kraćem vremenu, poboljšavajući pritom mikrostrukturu i smanjujući rast zrna [14] i [15].

Može se zaključiti da prilikom razvoja referentnih pločica tvrdoće postupkom metalurgije praha postoji velik broj čimbenika kojima se može utjecati na zadovoljenje triju osnovnih zahtjeva što se postavljaju za iste, stoga je to vrlo složen i dugotrajan proces.

1.3 Hipoteza rada i znanstveni doprinos

Jedini način osiguranja mjerne sljedivosti za mjernu veličinu tvrdoća upravo je putem referentnih pločica tvrdoće. Njihova kvaliteta ima izravan utjecaj na mjernu nesigurnost mjerenja tvrdoće. Za područje visokih tvrdoća, oko 1500 HV, referentne pločice tvrdoće razvijene su primjenom metalurgije praha, dok za vrijednosti tvrdoća oko 2000 HV dosad nisu razvijene referentne pločice tvrdoće po Vickersu. Cilj je ove doktorske disertacije bio razviti referentnu pločicu tvrdoće po Vickersu za područje tvrdoća oko 2000 HV primjenom materijala prvi put korištenog za razvoj takvih pločica. Iz navedenoga proizlazi hipoteza doktorske disertacije koja glasi: ***Primjenom nano praha volfram karbida, WC, uz dodatak inhibitora rasta zrna postupkom metalurgije praha, moguće je razviti referentne pločice tvrdoće po Vickersu boljih mjeriteljskih značajki od postojećih, uz smanjenje troškova proizvodnje.***

Cilj doktorske disertacije jest razvoj materijala postupkom metalurgije praha prvi put korištenog za izradu referentnih pločica tvrdoće po Vickersu koje posjeduju mjeriteljske značajke bolje od postojećih za područje visokih tvrdoća. Razvojem se pridonijelo proširenju spektra materijala i postupka dobivanja za referentne pločice tvrdoće na svjetskoj razini, uz manje troškove. Primjenom nano praha WC i definiranjem parametara tehnološkog postupka

dobivanja postignute su mikrostrukturne karakteristike koje utječu na smanjenje mjerne nesigurnosti mjerenja tvrdoće. Upravo primjenom nano praha WC moguće je postići homogenu mikrostrukturu vrlo male veličine zrna, a to će utjecati na smanjenje nejednolikosti tvrdoće ispitne površine te potencijalno proširiti raspon područja primjene referentnih pločica tvrdoće po Vickersu i na mikropodručje.

1.4 Plan istraživanja i metodologija rada

Plan istraživanja, zajedno s primijenjenim metodama, može se podijeliti u nekoliko etapa:

1. **Izbor i karakterizacija praha.** Prvi korak u razvoju jest izbor materijala; odabir praha karbida, veziva i inhibitora rasta zrna koji su upotrijebljeni za razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Detaljna analiza i karakterizacija prahova sastoji se od određivanja kemijskih, fizikalnih i metalurških svojstava, kao što su: kemijski sastav praha, dimenzije i oblik čestica praha, te gustoća praha. Na temelju provedene analize doneseni su zaključci o odabranim prahovima i određeni parametri tehnološkog postupka dobivanja, kao što su: vrijeme mljevenja, tlak kompaktiranja, temperatura sinteriranja i drugi.
2. **Izrada referentnih pločica tvrdoće po Vickersu.** Za razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu korišteni su različiti postupci metalurgije praha: sinteriranje u atmosferi vodika i sinter HIP, koji se pak sastoje od cijelog niza zasebnih, ali opet neraskidivih tehnoloških operacija, kao što su: mljevenje, sušenje, parafiniranje, granuliranje, kompaktiranje i sinteriranje, ali i naknadna završna obrada - brušenje i poliranje. Prilikom izrade preliminarnih uzoraka varirani su parametri tehnoloških operacija kako bi se odredili optimalni parametri svakog od primijenjenih postupaka metalurgije praha i ako bi se dobio materijal homogene mikrostrukture, s najnižim stupnjem poroziteta, bez nevezanog ugljika ili bilo koje druge nepravilnosti.
3. **Ispitivanje i analiza referentnih pločica tvrdoće po Vickersu.** Ispitivanje se sastoji od makro i mikroanalize na optičkom i skenirajućem elektronskom mikroskopu. Mikroanaliza je provedena u svrhu određivanja poroziteta, pukotina i nevezanog ugljika, detaljne analize mikrostrukture radi određivanja veličine zrna i detekcije pojave raznih nepravilnosti, kao što su: abnormalan rast zrna, grupiranje karbida, prisutnost eta faze i druge. Metoda analize slike korištena je za karakterizaciju mikrostrukture. Na preliminarnim uzorcima provedeno je ispitivanje mehaničkih svojstava - mjerenje tvrdoće i žilavosti na referentnom etalonu tvrdoće. Na temelju sveobuhvatne analize preliminarnih

uzoraka određeni su optimalni parametri primijenjenih tehnoloških postupaka metalurgije praha i odabrane referentne pločice tvrdoće po Vickersu najboljih karakteristika.

4. **Ispitivanje mjeriteljskih karakteristika i interkomparacijska mjerenja.** Ispitivanje se sastoji od mjerenja ravnoće, hrapavosti, planparalelnosti i jednolikosti tvrdoće referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Ispitivanje jednolikosti tvrdoće ispitne površine, kao najvažnija karakteristika referentnih pločica tvrdoće, provedeno je na dva uzorka. Mjerenja su provedena na referentnom etalonu tvrdoće u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava, LIMS-u, Fakulteta strojarstva i brodogradnje mjernom metodom HV1, dok je analiza otisaka indentacije provedena na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala u Nacionalnom laboratoriju za duljinu, LFSB-u, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. U svrhu osiguranja pouzdanosti mjernih rezultata provedena su interkomparacijska mjerenja u Physikalisch Technische Bundesanstalt, PTB-u, na primarnom etalonu tvrdoće. Ispitivanja ravnoće, hrapavosti i planparalelnosti provedena su u LFSB-u. Usporedba mjeriteljskih karakteristika razvijene referentne pločice tvrdoće s mjeriteljskim karakteristikama već postojeće visokokvalitetne referentne pločice stranog proizvođača, proizvedene postupkom toploga izostatičkog prešanja, provedena je radi potvrđivanja hipoteze doktorske disertacije.
5. **Procjena i proračun mjerne nesigurnosti umjeravanja referentnih pločica tvrdoće po Vickersu.** Na temelju provedenih interkomparacijskih mjerenja tvrdoće, kao i prethodno određene jednolikosti tvrdoće referentne pločice tvrdoće po Vickersu, provedena je procjena i proračun mjerne nesigurnosti umjeravanja referentnih pločica tvrdoće po Vickersu na primarnom etalonu tvrdoće.
6. **Analiza provedenih ispitivanja, obrada rezultata i donošenje zaključka**.

2 MJERENJE TVRDOĆE

2.1 Tvrdoća kao mjerna veličina

Mjerna veličina je svojstvo objekta (pojave, tvari ili tijela) koje se može kvalitativno razlikovati i kvantitativno odrediti [16]. Mjerne veličine mogu se podijeliti u dvije skupine:

- fizikalne veličine koje imaju fundamentalnu veličinu, jedinicu u SI sustavu
- veličine određene na temelju skale referentnih vrijednosti.

Veličine određene na osnovi skale referentnih vrijednosti dovoljno su poznate i definirane kako bi se brojčano izrazile, ali nedostatno kako bi se opisale točnošću fizikalnih zakonitosti. Skala referentnih vrijednosti je niz vrijednosti određenih na definirani način i usvojen konvencijom za određenu veličinu ili svojstvo [17]. Razvojem znanosti veličine definirane na temelju skale referentnih vrijednosti mogu se transformirati u fizikalne koje posjeduju fundamentalnu jedinicu u SI sustavu. Tako, primjerice, temperatura izražena u °C predstavlja veličinu određenu na osnovi skale referentnih vrijednosti, no postoji jasna veza s apsolutnom temperaturom, izraženom u kelvinima, koja predstavlja fizikalnu veličinu. Veličine određene na temelju skale referentnih vrijednosti nikako se ne smatraju veličinama drugog reda [17].

Tvrdoća je svojstvo materijala, a definira se kao otpornost materijala prodiranju drugoga, znatno tvrđeg tijela. Relativna je mjerna veličina koja nema fundamentalnu jedinicu u SI sustavu i kao takva pripada mjernim veličinama koje se određuju na temelju skale referentnih vrijednosti. Tvrdoća nema kvantitativnu vrijednost osim u smislu određenoga opterećenja primijenjenog na određeni način, određenim indentorom u određenom razdoblju [17]. Skala referentnih vrijednosti tvrdoće može se definirati kao skupina brojčanih vrijednosti koje određuju stupanj tvrdoće svojstven određenom materijalu, odnosno kao brojčane vrijednosti dodijeljene rezultatima propisanog postupka usporedbe koje definiraju mjernu veličinu tvrdoće [18]. Dosad je poznato nekoliko različitih skala tvrdoće: Vickers, Brinell, Rockwell, Shore, Knoop i dr. Svaka od navedenih skala tvrdoće određena je temeljem različitih principa i postupaka mjerenja. Dobivene vrijednosti tvrdoće svake pojedine skale samo pozicioniraju materijal unutar skale, a ne kvantificiraju svojstvo i ne odnose se na jedinicu.

Skala tvrdoće je kontinuirana skala, kao i skale fizikalnih veličina. No za razliku od skala fizikalnih veličina, skale tvrdoće nisu linearne i nemaju stvarnu vrijednost nule, iz čega proizlazi da se vrijednosti tvrdoće mogu konvertirati iz jedne skale u drugu jedino ako se uzmu u obzir vrsta materijala i tehnološki postupak dobivanja. Izmjerene vrijednosti tvrdoće ne povećavaju se kontinuirano, kao u slučaju fizikalnih veličina. Također, i odnos između

različitih skala tvrdoće nije linearan kao kod fizikalnih veličina. Navedena činjenica potkrijepljena je dijagramima gdje je nesigurnost mjerenja tvrdoće funkcija vrijednosti tvrdoće [18]. Tako se, primjerice, nesigurnost mjerenja tvrdoće po Rockwellu smanjuje s povećanjem vrijednosti tvrdoće, dok se nesigurnost mjerenja Vickersove tvrdoće povećava s povećanjem vrijednosti tvrdoće [18]. Razlog tome leži u različitom karakteru svake od skala tvrdoće. Intervali skale jedne metode manji su od intervala skale druge metode u određenom rasponu tvrdoće. Konverzija je moguća jedino pomoću eksperimentalno načinjenih tablica i matematičkih izraza koji ako vrijede za jednu vrstu materijala, ne moraju nužno vrijediti i za drugu. Vrijednosti skala tvrdoće ne karakteriziraju fizikalno svojstvo, veličinu.

Iz svega navedenoga mjerenje tvrdoće često je predmet rasprava i zauzima posebno mjesto u mjeriteljstvu. Međutim, mjerenje tvrdoće od izuzetne je važnosti za znanost i tehnologiju te pripada skupini najčešće ispitivanih mehaničkih svojstava materijala. Za razliku od fizikalnih veličina, kao što su masa, duljina, vrijeme, za kojih se mjerenje mogu primijeniti različite mjerne metode i instrumenti mjerenja, tvrdoća se određuje na temelju provedenog ispitivanja pa je stoga bitno navesti primijenjenu mjernu metodu i opremu na kojoj je provedeno mjerenje.

2.2 Princip mjerenja tvrdoće

Osnovna svrha mjerenja tvrdoće jest ispitivanje prikladnosti materijala za određenu primjenu ili ispitivanje određenoga postupka obrade kojemu je materijal podvrgnut. Jednostavnost postupka mjerenja tvrdoće čini ju najčešćom metodom ispitivanja metala i legura. Važnost mjerenja tvrdoće jest veza tvrdoće materijala i ostalih mehaničkih svojstava, kao što su: vlačna čvrstoća, granica razvlačenja, otpornost na trošenje, žilavost, istezljivost i dr. Tako se, primjerice, na temelju mjerenja tvrdoće i rezultata statičkoga vlačnog ispitivanja donose zaključci o otpornosti materijala plastičnoj deformaciji.

Mjerenje tvrdoće je ispitivanje koje se provodi po propisanim uvjetima, a postupak mjerenja nakon utiskivanja indentora u ispitnu površinu sastoji se od dva koraka [17]:

1. Primarno mjerenje je mjerenje duljine - dijagonale ili promjera otiska ili dubine prodiranja.
2. Drugi je korak određivanje tvrdoće na osnovi prethodno izmjerene duljine na temelju matematičkog izraza za određenu mjernu metodu.

Preduvjet za mjerenje tvrdoće jest jednoznačna veza između primarne veličine, duljine, izmjerene tijekom postupka ispitivanja, i pomoćne veličine određene na temelju matematičkog izraza. Stoga može se zaključiti da se tvrdoća funkcija izmjerene duljine, l, ali i ostalih veličina

koje su propisane normom, kao što su: vrijeme opterećivanja, brzina opterećivanja, primijenjeno opterećenje, temperatura i karakteristike indentora, sukladno tome može definirati kao funkcija sljedećih varijabli [18]:

$$H = f(l, t, v, F, \alpha, T) \tag{2.1.}$$

Kako je vidljivo iz izraza, sve veličine koje utječu na mjerenje tvrdoće jesu fizikalne veličine što posjeduju jedinicu u SI sustavu. Vrijeme opterećivanja, brzina opterećivanja, primijenjeno opterećenje, temperatura i karakteristike indentora (naprimjer kut između nasuprotnih stranica) moraju zadovoljavati vrijednosti propisane normom. Stoga se može zaključiti da je tvrdoća ponajprije funkcija izmjerene duljine te prilikom mjerenja tvrdoće posebnu pozornost treba obratiti upravo na spomenuto, bilo da je riječ o mjerenju dimenzija otiska ili dubine prodiranja.

Postupak utiskivanja indentora u površinu ispitnog uzorka izaziva vrlo složenu pojavu elastične i plastične deformacije koja u materijalu ostavlja trajnu deformaciju pa je stoga nemoguće ponoviti postupak mjerenja na istome mjestu. Mikropojave, kao što su gibanje dislokacija i transformacija faza koji se mogu javiti kao posljedica prodiranja indentora, ne moraju se nužno javiti pri svakom mjerenju, čak i ako je provedeno u istim uvjetima.

Tvrdoća se može definirati po makro, semi ili mikro skali s obzirom na primijenjenu silu. Mjerenje makrotvrdoće brza je i jednostavna metoda dobivanja podataka o mehaničkim svojstvima materijala iz malog uzorka. Često se primjenjuje za kontrolu kakvoće raznih postupaka površinskih obrada. Mikrotvrdoća je tvrdoća materijala određena utiskivanjem indentora u površinu materijala. Otisci su najčešće vrlo maleni, tako da se moraju mjeriti mikroskopom. Moguće je odrediti tvrdoću različitih mikrokonstituenata unutar mikrostrukture. Mikroindentori utiskuju se u uzorak neprekidno mjereći - primijenjeno opterećenje, dubinu i vrijeme prodiranja. Nano tvrdoća je tvrdoća izmjerena utiskivanjem indentora u uzorak koristeći pritom vrlo malu silu utiskivanja i mjereći dubinu prodiranja. Mjerenje nano tvrdoće temelji se na naprednim tehnologijama koje omogućavaju precizno mjerenje dubine prodiranja i kontrolu sila utiskivanja.

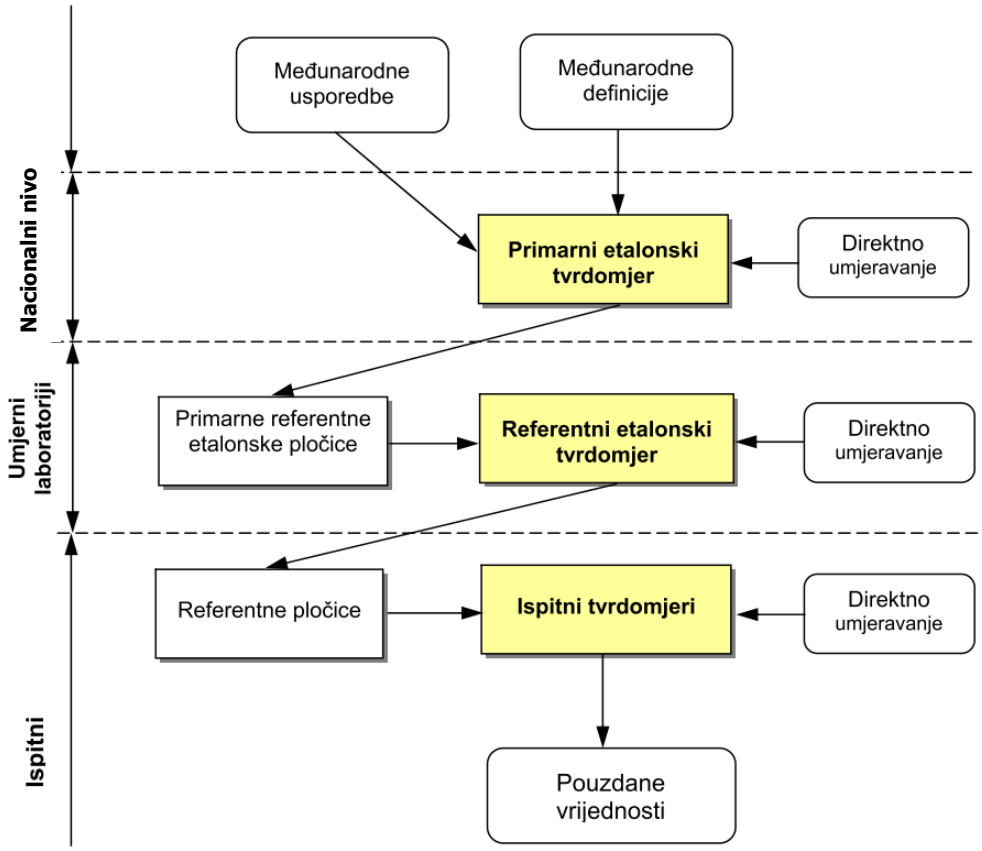
2.3 Sljedivost mjerenja tvrdoće

Prilikom mjerenja bilo koje veličine izuzetno je važno osigurati pouzdanost rezultata mjerenja. Vrijednost određena bilo kojim mjernim instrumentom mora biti sljediva sve do primarnog etalona za tu mjernu veličinu. Drugim riječima, očekuje se da rezultat neće odstupati od izmjerenih vrijednosti više od dopuštenog iznosa, ovisno o mjernoj sposobnosti uređaja na kojem se provodi mjerenje. Upravo iz navedenoga, u svijetu se osigurava sljedivost rezultata mjerenja za svaku pojedinu mjernu veličinu.

Uloga sljedivosti mjerenja tvrdoće jest osiguranje da će vrijednosti tvrdoće određene na tvrdomjeru primjenom određene mjerne metode, izmjerene bilo gdje u svijetu, biti približno jednake, odnosno unutar propisanih vrijednosti odstupanja. Sredstva i metode osiguranja sljedivosti mjerenja tvrdoće mogu se hijerarhijski kategorizirati u tri skupine [17]:

1. Mjerne skale - u svrhu održanja stabilnosti mjernih skala i reprodukcije s najboljom mjernom sposobnošću na nacionalnoj i internacionalnoj razini koristi se standardizirana oprema pod stalnim i strogim mjeriteljskim nadzorom.
2. Prijenosni etaloni - u svrhu ostvarivanja veze između primarnih i referentnih etalona tvrdoće i industrijskih tvrdomjera koriste se pločice tvrdoće proizvedene i umjerene na standardiziranoj opremi.
3. Industrijski tvrdomjer - mjerni instrumenti podvrgnuti cijelom nizu provjera sukladno primijenjenoj metodi i nacionalnim pravnim propisima kako bi se u konačnici osigurala pouzdanost u mjerni rezultat.

   Sljedivost mjerenja tvrdoće prikazana je slikom 2.1.



Slika 2.1. – Sljedivost mjerenja tvrdoće [5]

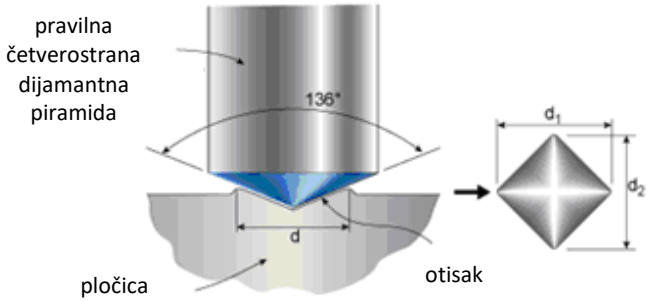
Vidljivo je da ne postoji primarni etalon tvrdoće kao u slučaju fizikalnih veličina, gdje primarni etalon predstavlja prirodna konstanta (npr. jedinica duljine, metar, jednaka je duljini puta koju svjetlost prijeđe u vakuumu za vrijeme od 1/299 792458 dijela sekunde) ili materijalni etalon (jedinica mase, kilogram, predstavlja internacionalni prototip kilograma, *IPK*, koji je izrađen od legure oznake Pt-10Ir masenog omjera 90% platine i 10 % iridija). Metrološki niz započinje na internacionalnoj razini gdje se kroz međunarodne usporedbe definiraju skale tvrdoće, a to uvelike otežava osiguranje mjerne sljedivosti [5]. Međunarodne usporedbe provode se na primarnim etalonskim tvrdomjerima koji su na vrhu mjernoga lanca i posjeduju najbolju mjernu sposobnost. Sljedivost mjerenja tvrdoće između etalonskih tvrdomjera, primarnih i referentnih, te ispitnih tvrdomjera ostvaruje se primarnim i referentnim etalonskim pločicama tvrdoće. Primarne etalonske pločice tvrdoće umjeravaju se pomoću primarnih etalona tvrdoće koji ostvaruju silu direktnim djelovanjem utega te posjeduju najmanju nesigurnost primijenjenog opterećenja. Takve pločice koriste se kada je tražena najveća točnost za verifikaciju i umjeravanje referentnih etalona tvrdoće. Referentne pločice tvrdoće koriste za umjeravanje i verifikaciju industrijskih ispitnih tvrdomjera indirektnom metodom.

2.4 Mjerenje tvrdoće po Vickersu

Vickersova metoda je standardna metoda mjerenja tvrdoće metala, posebno onih s vrlo tvrdom površinom. Izumljena je 1920-ih godina od strane inženjera tvrtke Vickers, Ltd., Velika Britanija, kao alternativna metoda mjerenja tvrdoće materijala. Posljedično tome uspostavlja se skala usporedivih brojeva koji točno odražavaju široko područje tvrdoće čelika. Metoda je razvijena u svrhu mjerenja tvrdoće metala koji su pretvrdi da bi se izmjerila tvrdoća Brinellovom metodom. Vickersova metoda slična je Brinellovoj, no otklanja osnovne nedostatke:

- Mogu se mjeriti tvrdoće gotovo svih materijala zbog uporabe dijamanta kao indentora.
- Iznos tvrdoće nije ovisan o primijenjenoj sili utiskivanja zbog geometrije indentora.
- Otisak Vickersove metode čitljiviji je od kružnog otiska koji se postiže Brinellovom metodom.

Nedostaci su eliminirani oblikom i materijalom indentora. Indentor je pravilna četverostrana dijamantna piramida s kutom od 136° između stranica koji ostavlja u materijalu otisak kvadratnog oblika. Indentor i otisak indentacije prikazani su na slici 2.2. Kut od 136° zatvara tangencijalne ravnine na Brinellovu kuglicu promjera D pri optimalnom promjeru otiska d= 0,375D [19].



Slika 2.2. – Prikaz indentora i otiska indentacije Vickersove metode [20]

Indentor se utiskuje u površinu ispitnog uzorka primjenom propisane sile F (N). Opterećenje se primjenjuje bez ikakvih utjecaja i drži se 10-15 sekunda. Fizikalne karakteristike indentora i točnost primijenjenog opterećenja moraju biti kontrolirane kako bi se dobili ispravni rezultati mjerenja tvrdoće. Nakon rasterećenja mjere se duljine dijagonala otiska, d_1 i d_2. Na temelju izmjerenih vrijednosti dijagonala otisaka računski se određuje vrijednost tvrdoće primjenom matematičkog izraza [5]:

$$HV = 0{,}102 \times \frac{2F \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} \approx 0{,}1891 \frac{F}{d^2} \qquad (2.2.)$$

gdje je ***d,*** mm srednja vrijednost dijagonala d_1 i d_2 otiska, a ***F***, N primijenjeno opterećenje.

Iznosi primijenjenog opterećenja uobičajeno iznose od 49 do 980 N. Osim standardnih mjerenja makrotvrdoće danas se u jednakoj mjeri provode i ispitivanja semitvrdoće i mikrotvrdoće. Vrijednosti primijenjenog opterećenja različitih metoda prikazana je u tablici 2.1.

Tablica 2.1. – Skale Vickersove tvrdoće [5]

Metoda makrotvrdoće	**Sila utiskivanja *F*, N**	**Metoda semitvrdoće**	**Sila utiskivanja *F*, N**	**Metoda mikrotvrdoće**	**Sila utiskivanja F, N**
HV 5	49,03	HV 0,2	1,961	HV 0,01	0,09807
HV 10	98,07	HV 0,3	2,942	HV 0,015	0,1471
HV 20	196,1	HV 0,5	4,903	HV 0,02	0,1961
HV 30	294,2	HV 1	9,807	HV 0,025	0,2452
HV 50	490,3	HV 2	19,61	HV 0,05	0,4903
HV 100	980,7	HV 3	29,42	HV 0,1	0,9807

Iznos tvrdoće nije stvarno svojstvo materijala, nego je empirijska vrijednost koja se mora promatrati zajedno s eksperimentalnim metodama i korištenom skalom tvrdoće. Prilikom izvođenja testa razmak između otisaka mora biti veći od 2,5 dijagonale otiska kako bi se izbjegla interakcija među područjima na kojima je izvršeno mjerenje tvrdoće. Vrijednost primijenjenog opterećenja potrebno je navesti uz iznos tvrdoće sukladno normi HRN ISO EN 6507-1.

3 REFERENTNE PLOČICE TVRDOĆE

3.1 Općenito

Referentni materijal (*engl. reference material*) definira se kao materijal za koji je vrijednost jednog ili više svojstava prihvaćena kao dostatno homogena i definirana, te se kao takav koristi za umjeravanje instrumenata, vrjednovanje mjernih metoda i/ili pridruživanje vrijednosti svojstvu materijala [21]. Referentni materijali tvrdoće nazivaju se referentne pločice tvrdoće.

Referentne pločice tvrdoće koriste se za provjeru stanja tvrdomjera ili umjeravanje tvrdomjera indirektnom metodom, kao i za provjeru primjerenosti ispitivanja tvrdoće s praktičnog stajališta na osnovi rezultata ispitivanja provedenih na referentnoj pločici [1]. Uloga referentnih pločica tvrdoće kao referentnih materijala sve je značajnija zbog osiguranja mjerne sljedivosti umjernih i ispitnih laboratorija sukladno normi HRN EN ISO/IEC 17025: Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija [2]. Pri umjeravanju tvrdomjera indirektnom metodom referentne pločice tvrdoće omogućuju istovremenu provjeru cijelog niza utjecajnih čimbenika, kao što su: geometrija indentora, primijenjeno opterećenje, uređaj za očitanje i vrijeme (ciklus) opterećivanja na samo mjerenje tvrdoće, te se koriste kao indikator moguće devijacije navedenih čimbenika. Referentne pločice tvrdoće mogu se definirati posredničkim etalonima tvrdoće (*eng. transfer standard*) koji uspostavljaju vezu između više i niže pozicioniranih uređaja u mjernom lancu te na taj način osiguravaju mjernu sljedivost za mjernu veličinu tvrdoća. Ovisno o skali (mjernoj metodi) tvrdoće i zahtijevanoj vrijednosti tvrdoće, referentne pločice tvrdoće mogu biti različitih oblika i dimenzija te izrađene od različitih materijala (slika 3.1.).

Slika 3.1. - Referentne pločice tvrdoće raznih oblika i materijala [22]

3.2 Svojstva referentnih pločica tvrdoće

Referentne pločice tvrdoće moraju zadovoljiti tri osnovna svojstva [1]:

1. ujednačenost, tj. jednolikost tvrdoće
2. stabilnost, tj. postojanost tvrdoće tijekom vremena
3. pouzdanost referentnih vrijednosti.

3.2.1 Jednolikost tvrdoće

Najvažnije svojstvo referentne pločice tvrdoće jest jednolikost tvrdoće po cijeloj ispitnoj površini [3]. Jednolikost tvrdoće najvećim dijelom ovisi o kvaliteti materijala, načinu dobivanja, kao i o naknadnoj toplinskoj i površinskoj obradi [2]. Materijal, način dobivanja i toplinska obrada moraju biti pomno odabrani kako bi se postigla homogena mikrostruktura. Kada govorimo o jednolikosti tvrdoće, ponajprije mislimo na jednolikost tvrdoće ispitne površine u horizontalnome dvodimenzionalnom smjeru. No, jednolikost tvrdoće može varirati i u vertikalnom smjeru kao posljedica dubine prodiranja indentora. Otisci ostvareni primjenom različitih opterećenja mogu biti indikator različitih vrijednosti tvrdoće slojeva materijala. Jednolikost tvrdoće u vertikalnom smjeru, smjeru prodiranja indentora, od posebne je važnosti u slučaju referentnih pločica tvrdoće po Rockwellu, gdje predopterećenje u materijalu ostavlja vrlo malen otisak u površinskom sloju kojeg se vrijednost tvrdoće može razlikovati od tvrdoće unutarnjeg sloja.

Prilikom umjeravanja pločica jednolikost tvrdoće određuje se na temelju najmanje pet otisaka pozicioniranih na različitim mjestima ispitne površine. Ako je ista proizvedena ispravno, vrijednosti tih pet točaka bit će reprezentativne za cijelu ispitnu površinu, a to zahtijeva strogu kontrolu kvalitete proizvodnje. Prilikom vrednovanja rezultata umjeravanja referentnih pločica tvrdoće treba uzeti u obzir da na nesigurnost izmjerenih vrijednosti utječu ove dvije bitne komponente: nesigurnost tvrdomjera na kojem je provedeno umjeravanje i jednolikost kao posljedica homogene mikrostrukture. Stoga je za razvoj i proizvodnju referentnih pločica tvrdoće nužno koristiti tvrdomjer najbolje mjerne sposobnosti, tj. primarni ili referentni etalon tvrdoće. Jednolikost tvrdoće propisana je standardom za svaku pojedinu metodu (tablica 3.1.), dok je zahtijevana jednolikost tvrdoće pločica korištenih pri interkomarakcijskim mjerenjima niža i iznosi 2/3 vrijednosti zahtijevane standardom za pojedinu metodu [17].

Tablica 3.1. - Nejednolikost tvrdoće referentnih pločica tvrdoće po Brinellu [23]

$\bar{d}$, mm	Maksimalna dopuštena nejednolikost tvrdoće, U_{rel} %
$\bar{d} < 0{,}5$	2,0
$0{,}5 \leq \bar{d} \leq 1$	1,5
$\bar{d} > 1$	1,0
Za vrijednosti tvrdoće manje od 200 HBW maksimalna dopuštena nejednolikost može iznositi 2%	

3.2.2 Postojanost tvrdoće

Sljedeće svojstvo koje mora karakterizirati referentne pločice tvrdoće jest stabilnost, tj. postojanost tvrdoće tijekom vremena [2]. Tvrdoća se ne smije mijenjati bez obzira na način dobivanja te toplinsku i površinsku obradu materijala. Da bi se spriječile promjene tvrdoće, pločice od čelika podvrgavaju se postupku dubokog hlađenja kako kaljena struktura ne bi sadržavala zaostali austenit, dok se referentne pločice izrađene od mekih materijala (Cu-legure) također podvrgavaju postupku toplinske obrade kako bi se spriječila promjena tvrdoće povezana sa zaostalim naprezanjima [4]. Da bi se osigurala postojanost tvrdoće tijekom vremena, proizvođači provode provjere na uzorcima - pločicama koje su izdvojene iz proizvodne serije i prikladno čuvane radi ispitivanja. Ispitivanja se nikako ne provode na pločicama koje su bile u svakodnevnoj uporabi, jer promjene mogu biti uzrokovane raznim utjecajima. Promjene mogu biti uzrokovane sljedećim čimbenicima:

1) mikrostrukturne promjene koje mogu biti posljedica postupka dobivanja, kao i neadekvatne toplinske obrade;
2) mehanički utjecaji koji mogu biti posljedica hladnog otvrdnuća jednog dijela ispitne površine ili prividna promjena kao posljedica nepotpunoga elastičnog povrata materijala ako su prethodni otisci uzrokovali savijanje uzorka.

Određivanje postojanosti tvrdoće tijekom vremena otežava činjenica da na mjerenje utječe cijeli niz čimbenika koje je teško razdvojiti [17]:

- nejednolikost tvrdoće ispitne površine
- kratkoročno odstupanje srednje vrijednosti tvrdoće referentne pločice
- kratkoročno odstupanje tvrdomjera na kojem se provodi mjerenje
- promjene tvrdoće pločice uzrokovane mehaničkim utjecajem prethodnih otisaka

- promjene tvrdoće pločice kao posljedica strukturnih promjena materijala
- dugotrajno odstupanje tvrdomjera
- utjecaj mjeritelja.

Kada govorimo o postojanosti tvrdoće, bitno je spomenuti promjenu tvrdoće kao posljedicu otvrdnuća što je uzrokovano otiscima koji ostavljaju trajnu deformacijsku zonu na ispitnoj površini pločice. Iz navedenoga razloga za svaku je mjernu metodu određen minimalan razmak između otisaka. Ako su otisci raspoređeni jednoliko po površini, prvih 30 do 60 otisaka neće uzrokovati promjenu tvrdoće. Dosad je ustanovljeno da se vrijednost tvrdoće pločice povećava s rastom broja otisaka, paralelno s iskorištenosti pločice [17]. Otvrdnuće se javlja iako se drži propisani razmak između otisaka. Pločice različitih materijala imaju različit stupanj otvrdnuća pa se u ovome slučaju ne mogu donositi opći zaključci. Postoje različita tumačenja pojave otvrdnuća referentnih pločica tvrdoće. Jednostavno objašnjenje otvrdnuća jest da se u materijalu pod utjecajem opterećenja javlja tlačno naprezanje u gornjemu površinskom sloju, koje samo djelomično iščezava savijanjem. Preostala naprezanja učvršćuju materijal u površinskom sloju i povećavaju otpor prodiranju pri punom opterećenju te na taj način uzrokuju porast vrijednosti tvrdoće.

3.2.3 Pouzdanost referentnih vrijednosti

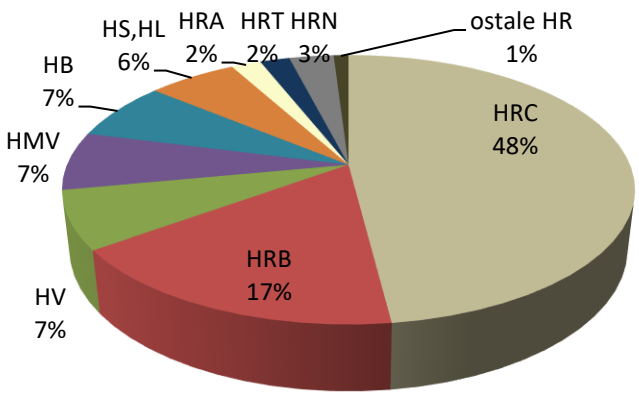
Pouzdanost referentnih vrijednosti očituje se u njihovu određivanju na referentnom etalonu tvrdoće koji ostvaruje sljedivost mjerenja sve do primarnog etalona tvrdoće kojim se utvrđuje najbolja moguća realizacija definicije skale tvrdoće [5]. Povjerenje u referentne vrijednosti očituje se u zadovoljenju uvjeta propisanih normom HRN EN ISO 6507-1: Metalni materijali - Ispitivanje tvrdoće prema Vickersu - Prvi dio: Ispitna metoda, a koji se odnose na primijenjeno opterećenje, brzinu opterećivanja i vrijeme primjene opterećenja tijekom postupka mjerenja. Kako bi se osigurala pouzdanost u kvalitetu i referentne vrijednosti, usvojen je postupak *lot-by-lot* proizvodnje, najčešće 20 referentnih pločica po seriji, neovisno o količini potražnje [4].

Prilikom određivanja referentnih vrijednosti tvrdoće osnovna je ideja smanjenje pogreške zbog nejednoličnosti tvrdoće, a to se realizira mjerenjem na pozicijama raspoređenim preko cijele ispitne površine referentne pločice tvrdoće [2]. Referentna vrijednost pločice tvrdoće određuje se na temelju srednje vrijednosti najmanje pet otisaka na definiranim pozicijama, ovisno o obliku referentne pločice [7].

3.3 Povijesni razvoj referentnih pločica tvrdoće

Proizvodnja pločica tvrdoće započinje 1930-ih godina. Intenzivnije se počela razvijati nakon Drugoga svjetskog rata osnutkom prve kompanije za istraživanje i razvoj pločica - 1952. godine pod nazivom Yamamoto Scientific Tool Laboratory Co. Ltd u Japanu, koja danas godišnje distribuira oko 30.000 referentnih pločica tvrdoće 140 različitih vrsta i smatra se jednim od najvećih proizvođača u svijetu [9]. Zbog rasta potražnje za pločicama tvrdoće nakon drugog svjetskog rata u Japanu sastao se Odbor za standardizaciju referentnih pločica tvrdoće kako bi se razriješila poslijeratna industrijska konfuzija zbog neusklađenih vrijednosti tvrdoće. 1956. godine u Japanu je organizirano i interdisciplinarno udruženje vodećih znanstvenika iz raznih područja, pa je to u konačnici rezultiralo uspostavom triju nezavisnih standarda za mjerenje tvrdoće: ispitna metoda, tvrdomjer i pločice tvrdoće [9]. Upravo u Japanu u razdoblju od 1960. do 1980. godine proizvedeno je gotovo 500.000 pločica, pri čemu je 40-42% otpadalo na pločice po metodi Rockwell C, 12-17% Rockwell B, 10-15% predstavljaju referentne pločice tvrdoće po Vickersu, 6-9 % Brinellu i 15-27% Shoreu [17]. U razdoblju od 1965. od 1975. godine u Njemačkoj je proizvedeno prosječno 11.000 pločica godišnje, od čega je polovica otpadala na Rockwellove pločice [17].

Danas u svijetu postoji cijeli niz proizvođača pločica tvrdoće. Prema literaturnim podacima u Brazilu se potražnja procjenjuje na oko 20.000 pločica godišnje [24]. Trenutna potražnja u Japanu prikazana je na slici 3.2.



Slika 3.2. – Trenutna proizvodnja referentnih pločica tvrdoće u Japanu [4]

Vidljivo je da najveći dio, ukupno 72%, otpada na referentne pločice tvrdoće po Rockwellu, a to je samo po sebi razumljivo. Rockwellova je metoda najjednostavnija i najbrža metoda mjerenja tvrdoće te je kao takva industrijski najčešće korištena. Odmah nakon Rockwella po zastupljenosti su referentne pločice tvrdoće po Vickersu s ukupno 14%, od čega polovicu čine referentne pločice mikrotvrdoće.

3.4 Referentne pločice tvrdoće po Vickersu

3.4.1 Materijali referentnih pločica tvrdoće po Vickersu

Ako se svakodnevna ispitivanja na tvrdomjeru provode u okviru određenih vrijednosti tvrdoće, preporučljivo je za provjeru primjerenosti ispitivanja i umjeravanje tvrdomjera indirektnom metodom odabrati referentnu pločicu tvrdoće koja odgovara tvrdoći ispitivanih dijelova [2]. Stoga se proizvodnja referentnih pločica tvrdoće po Vickersu temelji uglavnom na proizvodnji istih za vrijednosti tvrdoća do 900 HV, odnosno primjene ugljičnih ili niskolegiranih alatnih čelika obrađenih različitim postupcima toplinske obrade, ovisno o zahtijevanoj vrijednosti tvrdoće. Tako se u Japanu za područje tvrdoća od 200 do 900 HV koristi čelik oznake SK85 (po JISu) odnosno 95MnWCr5, a japanski standard čak propisuje čelik od kojeg bi trebale biti načinjene referentne pločice tvrdoće po Vickersu [17]. Nedostatak referentnih pločica tvrdoće izrađenih od ugljičnih ili niskolegiranih alatnih čelika jest oštećenje ispitne površine uslijed korištenja kao posljedica pojave korozije. Stoga se može zaključiti da će razvoj ići u smjeru primjene čelika s većim postotkom legiranih elemenata ili čelika dobivenih postupkom metalurgije praha kako bi se izbjegla navedena pojava i poboljšala kvaliteta pločica.

Bakar i bakrene legure koriste se za područje nižih tvrdoća [4]. Tako se za područje tvrdoća u rasponu 80 -180 HV često koristi mjed sastava 70% Cu i 30% Zn. Legura bakra i berilija koristi se za područje tvrdoće < 400 HV jer posjeduje bolju homogenost od čeličnih legura. Nedostatak bakrenih legura jest promjena tvrdoće tijekom vremena kao posljedica starenja materijala pa je valjanost takvih pločica gotovo dvostruko niža od onih izrađenih od čelika. Osim bakrenih legura za područje niskih tvrdoća primjenjuju se i aluminijske legure. Pregled materijala dosad korištenih za izradu referentnih pločica tvrdoće po Vickersu prikazan je u tablici 3.2.

Tablica 3.2. - Pregled materijala za izradu referentnih pločica tvrdoće po Vickersu

Primijenjeno opterećenje	Vrijednost tvrdoće	Vrsta materijala	Oznaka materijala
HV 30, HV 1	1000	alatni čelik	SK 120
HV 30, HV 1	900, 800, 700, 600, 500, 400, 300	alatni čelik	95MnWCr5
HV 30, HV 1	200	ugljični alatni čelik	C80W1
HV 30, HV 1	150	ugljični čelik	C45
HV 30	100	legura bakra i cinka	CuZn30
HV 30 – HV 1	40	bakar	Cu 99,5
HMV 1, HMV 0,1	1650	keramika	Si_3N_4
HMV 1	1500	tvrdi metal	WC-Co
HMV 1, HMV 0,1, HMV 0,01	900, 800, 700, 600, 500	ugljični alatni čelik	C80W1
HMV 1, HMV 0,1, HMV 0,01	400, 300	bakrena legura	C 1720
HMV 1, HMV 0,1, HMV 0,01	200	berilij i bakar	BeCu
HMV 1, HMV 0,1, HMV 0,01	100	legura bakra i cinka	CuZn30
HMV 1, HMV 0,1, HMV 0,01	40	bakar	Cu 99,5
HMV 0,1, HMV 0,01, HMV 0,001	30	zlato	Au
HV 0,002	900, 700	ugljični alatni čelik	C80W1
HV 0,001	500	ugljični alatni čelik	C80W1

Zbog razvoja novih, suvremenih materijala kojih su mehanička svojstva znatno poboljšana - viša tvrdoća, viša tlačna i savojna čvrstoća, viši modul elastičnosti, bolja otpornost trošenju, bolja kemijska postojanost itd. - zahtijeva se razvoj referentnih pločica tvrdoće iz navedenog područja. Osim konvencionalnih materijala primjenjuju se sve skuplji i homogeniji materijali za mjerenje mikro i nano tvrdoće. Iz tablice 3.2. je vidljivo da se zlato primjenjuje za izradu referentnih pločica tvrdoće.

Referentne pločice tvrdoće po Vickersu za područje visokih tvrdoća dosad su razvijene postupkom metalurgije praha. Najčešće mjerne metode mjerenja tvrdoće keramike i tvrdih metala jesu Vickersova i Knoopova, a konvencionalne vrijednosti Vickersove ili Knoopove tvrdoće bitne su pri specifikaciji istih [25]. Tako su znanstvenici National Institute of Standards and Technology, NIST, prvi razvili referentne pločice tvrdoće za područje visokih tvrdoća oznaka SRM 2830 i SRM 2831 za mjerenje Knoopove i Vickersove tvrdoće keramike i tvrdih metala. Razvoj SRM-a 2830 i 2831 produkt je koordiniranoga internacionalnog nastojanja

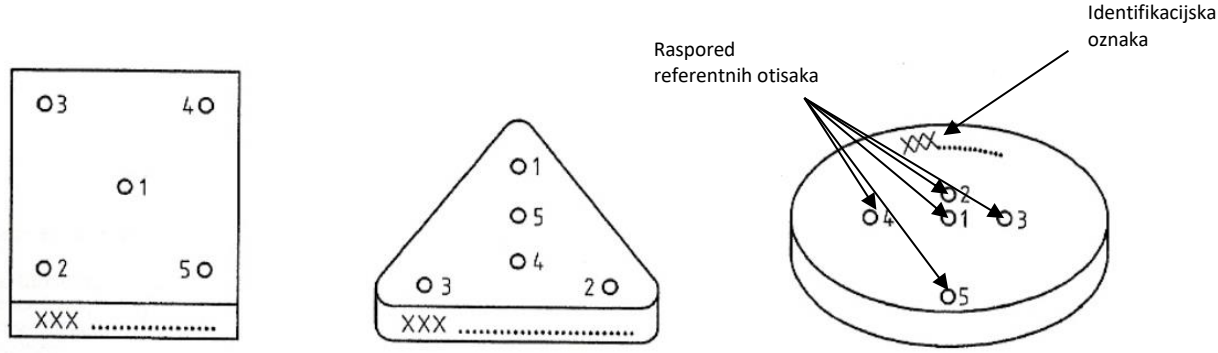
poboljšanja mjerenja tvrdoće u području visokih tvrdoća. SRM 2831 je toplo izostatički prešan WC male veličine zrna u matrici od 12% Co vrijednosti tvrdoće 1500 HV1 [25], (slika 3.3.).

Slika 3.3. - Referentna pločica tvrdoće po Vickersu SRM 2831

Japanski proizvođač Yamamoto Scientific Tool Laboratory Co. Ltd za područje visokih tvrdoća razvio je referentne pločice tvrdoće od praha Si_3N_4 vrijednosti tvrdoće približno 1650 HV1. Prema bazi podataka objavljenoj na stranicama Europske organizacije za referentne materijale, u Europi ne postoji nijedan registrirani certificirani referentni materijal za područje visokih tvrdoća.

3.4.2 Zahtjevi koji se postavljaju za referentne pločice tvrdoće po Vickersu

Zahtjevi koji se postavljaju za referentne pločice tvrdoće po Vickersu definirani su normom HRN EN ISO 6507-3. Referentne pločice tvrdoće po Vickersu mogu biti kvadratnog, trokutastog ili kružnog oblika, kako je prikazano na slici 3.4.



Slika 3.4. – Oblik referentnih pločica tvrdoće po Vickersu [6]

Ovisno o obliku pločice definiran je raspored referentnih otisaka, kao i položaj identifikacijske oznake koja mora biti prisutna na svakoj proizvedenoj i umjerenoj pločici. Debljina pločica ne smije biti manja od 5mm [6]. Debljina pločice u trenutku umjeravanja mora biti naznačena na samoj pločici, s točnošću 0,01 mm, kako bi se tako spriječilo naknadno odnošenje materijala s ispitne površine. Referentna pločica izrađena od čelika ne smije biti magnetična pa se preporuča da proizvođač na kraju proizvodnog procesa provede postupak demagnetizacije. Ispitna površina referentnih pločica mora biti zadovoljavajuće hrapavosti i ravnosti, bez tragova brušenja, poliranja ili bilo kakvih drugih oštećenja koja bi mogla utjecati na mjerenje veličine dijagonale otiska. Nalijegajuća površina ne smije biti konveksna ili konkavna. Zahtjevi koji se postavljaju za mjeriteljske karakteristike prikazani su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. - Mjeriteljske karakteristike referentnih pločica tvrdoće po Vickersu [6]

Mjeriteljska karakteristika		
Ravnoća ispitne površine, mm		0,005
Planparalelnost, mm/50 mm		0,01
Hrapavost površine R_a, µm	Ispitne površine	0,05
	Nalijegajuće površine	0,8

Kako se vidi iz tablice 3.3., maksimalno odstupanje od ravnosti ispitne i nalijegajuće površine ne smije biti veće od 0,005 mm. Maksimalna pogreška paralelnosti ispitne i nalijegajuće površine ne smije biti veća od 0,01 mm na mjernoj duljini od 50 mm. Hrapavost ispitne površine R_a ne smije biti veća od 0,05 µm, a nalijegajuće 0,8 µm. Iz navedenoga može se zaključiti da se zahtijeva posebna završna obrada ispitne i nalijegajuće površine prilikom proizvodnje referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Određena ispitivanja na ispitnim uzorcima hrapavosti veće od dopuštenih vrijednosti pokazala su znatno veće rasipanje izmjerenih vrijednosti tvrdoća, posljedica čega je i povećana mjerna nesigurnost [17].

3.4.3 Jednolikost tvrdoće referentnih pločica tvrdoće po Vickersu

Jednolikost tvrdoće ispitne površine je najvažnije svojstvo referentnih pločica tvrdoće po Vickersu i utječe na mjernu nesigurnost umjeravanja pločica. Jednolikost/nejednolikost tvrdoće određuje se tijekom postupka umjeravanja referentnih pločica i definirana je normom ISO 6507-3:2005. Prilikom umjeravanja potrebno je izvršiti najmanje pet mjerenja dijagonala otisaka jednoliko raspoređenih preko cijele ispitne površine. Na temelju izmjerenih vrijednosti

dijagonala otisaka odredit će se jednolikost/nejednolikost tvrdoće svake pojedine pločice. Kako bi se smanjila mjerna nesigurnost pri umjeravanju referentnih pločica mikrotvrdoće po Vickersu, preporuča se mjerenje dijagonale na više od pet otisaka (10, 15 ili 25 otisaka) raspoređenih na 5 mjesta na ispitnoj površini pločice. Maksimalna dopuštena nejednolikost tvrdoće referentnih pločica tvrdoće po Vickersu, u ovisnosti o primijenjenom opterećenju i vrijednosti tvrdoće, prikazana je u tablici 3.4.

Tablica 3.4. - Nejednolikost tvrdoće referentnih pločica po Vickersu [6]

Tvrdoća etalonske pločice	Maksimalna dopuštena nejednolikost tvrdoće, U_{rel}, %		
	<HV 0,2	≤HV 0,2 do ≤HV 5	HV 5 do HV 100
≤ 225 HV [a]	4,0 ili 0,001 mm[b]	3,0	2,0
> 225 HV		2,0	1,0

[a] Za vrijednosti tvrdoće <150 HV maksimalna dopuštena nejednolikost tvrdoće može iznositi 8% ili 0,001 mm.
[b] Koja je vrijednost veća.

Jednolikost/nejednolikost tvrdoće, U, predstavlja razliku maksimalne i minimalne srednje vrijednosti izmjerenih dijagonala otisaka, a određuje se na temelju matematičkog izraza [6]:

$$U = d_5 - d_1 \tag{3.1.}$$

gdje je d_5 maksimalna srednja vrijednost izmjerene dijagonale, a d_1 minimalna srednja vrijednost izmjerene dijagonale.

Jednolikost/nejednolikost tvrdoće, U_{rel}, izražena u postocima, predstavlja omjer nejednolikosti tvrdoće U i srednje vrijednosti izmjerenih dijagonala te se određuje na temelju matematičkog izraza [6]:

$$U_{rel} = \frac{100 \times (d_5 - d_1)}{\overline{d}} \tag{3.2.}$$

gdje je $\overline{d}$ srednja vrijednost izmjerenih dijagonala.

$$\overline{d} = \frac{d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5}{5} \tag{3.3.}$$

Na temelju izračunatih vrijednosti jednolikosti/nejednolikosti tvrdoće donose se zaključci da li pojedina pločica zadovoljava propisane vrijednosti te može li biti proglašena referentnom pločicom tvrdoće. Vrijednosti jednolikosti predstavljaju jednu od ulaznih veličina za proračun mjerne nesigurnosti pločica, a u konačnici i mjerenja tvrdoće.

3.4.4 Umjeravanje referentnih pločica tvrdoće po Vickersu

Umjeravanje referentnih pločica tvrdoće definirano je normom HRN EN ISO 6507-3:2005 za vrijednosti dijagonale otiska d ≥ 0,020 mm. Umjeravanje mora biti provedeno na tvrdomjeru sljedivosti do nacionalnog ili primarnog etalona tvrdoće koji zadovoljava zahtjeve definirane normom HRN EN ISO 6507-2:2005 i koji je umjeren direktnom metodom u razdoblju od 12 mjeseci. Direktna metoda umjeravanja obuhvaća provjeru sljedećih komponenata:

- ⇒ provjera primijenjenog opterećenja, tj. sile opterećivanja
- ⇒ provjera indentora
- ⇒ provjera sustava za očitanje veličine otiska
- ⇒ provjera ispitnog ciklusa, tj. vremena primjene opterećenja.

3.4.5 Proračun mjerne nesigurnosti umjeravanja referentnih pločica tvrdoće po Vickersu

Mjerna nesigurnost referentnih pločica tvrdoće po Vickersu ima izravan utjecaj na umjeravanje tvrdomjera indirektnom metodom i posljedično tome na svakodnevno mjerenje tvrdoće u umjerenim i ispitnim laboratorijima. Stoga je procjena i proračun mjerne nesigurnosti od izuzetne važnosti prilikom umjeravanja referentnih pločica tvrdoće.

Mjerna nesigurnost umjeravanja referentnih pločica tvrdoće sukladno HRN EN ISO 6507-3:2005 računa se prema matematičkom izrazu [6]:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{CM}^2 + u_{xCRM-2}^2} \tag{3.4.}$$

gdje je:

u_{CRM} - nesigurnost umjeravanja referentnih pločica tvrdoće

u_{CM} - mjerna nesigurnost tvrdomjera na kojem se provodi umjeravanje

u_{xCRM-2} - nesigurnost standardnog odstupanja zbog nejednolikosti tvrdoće po pločici

Kako je vidljivo iz gore navedenog izraza, mjerna nesigurnost umjeravanja referentnih pločica tvrdoće ovisit će o jednolikosti tvrdoće ispitne površine referentne pločice tvrdoće i uređaju na kojem se provodi umjeravanje. Nesigurnost standardnog odstupanja zbog nejednolikosti tvrdoće po pločici tvrdoće računa se prema izrazu:

$$u_{xCRM-2} = \frac{t \times s_{xCRM-2}}{\sqrt{n}} \tag{3.5.}$$

gdje je s_{xCRM-2} standardna devijacija izmjerenih vrijednosti tvrdoće, t=1,14 (definirano normom HRN EN ISO 6507-3), a n broj mjerenja, definirano normom n=5.

Iz matematičkog izraza vidljivo je da je jedna od komponenata koja utječe na mjernu nesigurnost pločica - mjerna nesigurnost tvrdomjera na kojem se provodi mjerenje. Stoga je nužno za umjeravanje referentnih pločica tvrdoće koristiti tvrdomjere što bolje mjerne sposobnosti, odnosno primarne ili referentne etalone tvrdoće, kako bi ulazne komponente nesigurnosti bile što manje. Kada se spominju pogreške pri iskazivanju mjerene nesigurnosti, tada se one kategoriziraju u dvije skupine: pogreške koje se odnose na instrument na kojem se provodi umjeravanje i pogreške koje se odnose na mjeritelja. Ovime se ujedno i potvrđuje jedan od nedostataka Vickersove metode, a to je subjektivnost mjerenja. Druga komponenta nesigurnosti odnosi se na jednoličnost tvrdoće po ispitnoj površini, čime se potvrđuje značenje navedene karakteristike kao ključne veličine pri vrjednovanju referentnih pločica tvrdoće. U konačnici, proširena mjerna nesigurnost umjeravanja referentnih pločica tvrdoće računa se prema izrazu [6]:

$$U_{CRM} = k \times \sqrt{u_{CM}^2 + u_{xCRM-2}^2} \qquad (3.6.)$$

gdje je k faktor pokrivanja, k =2, P – interval povjerenja, P = 95%.

4 METALURGIJA PRAHA

4.1 Osnove metalurgije praha

Metalurgija praha *(engl. powder metallurgy)* može se definirati kao tehnologija proizvodnje praha i gotovih dijelova zagrijavanjem prethodno kompaktiranog praha tek nešto ispod temperature taljenja. Općenito, postupci metalurgije praha sastoje se od četiriju osnovnih tehnoloških operacija: proizvodnje praha, stvaranja mješavine prahova, kompaktiranja i sinteriranja. Koristi se za proizvodnju visokokvalitetnih dijelova poboljšanih svojstava raznih područja primjene. Primjenom novih prahova, izuzetne čistoće i znatno manje veličine zrna, kao i primjenom novih postupaka, omogućena je proizvodnja gotovih dijelova izuzetnih mikrostrukturnih karakteristika i mehaničkih svojstava. Postupci metalurgije praha općenito se mogu podijeliti u dvije osnovne skupine [26]:

1. konvencionalni postupci (*engl. press-and- sinter methods)*
2. postupci kojima se postižu teoretske gustoće (*engl. full density processes*).

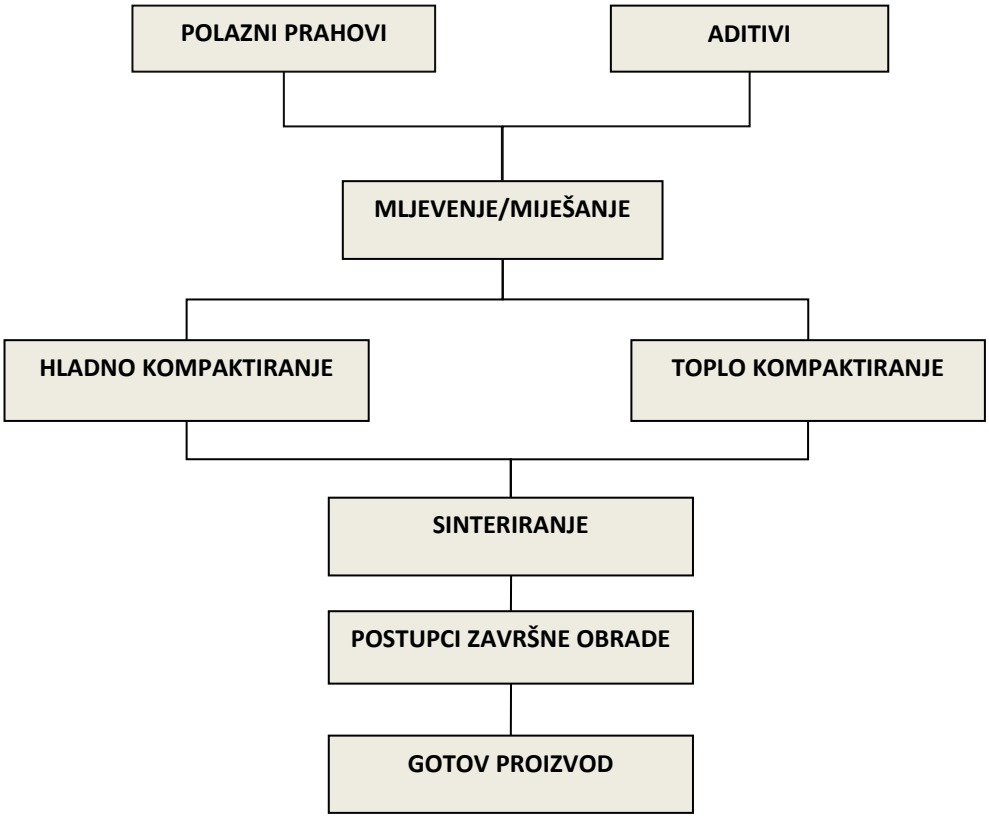
Karakteristike postupaka metalurgije praha u odnosu na tradicionalne metode dobivanja materijala prikazane su u tablici 4.1.

Tablica 4.1. - Karakteristike postupaka metalurgije praha [26]

Prednosti	Nedostaci
- poboljšana magnetična svojstava - razvoj materijala novih mikrostruktura - proizvodnja dijelova gotovog ili skoro gotovog oblika bez naknadne obrade odvajanjem čestica - točne dimenzije gotovih proizvoda - oblikovljivost metala koje je nemoguće oblikovati drugim postupcima - proizvodnja dijelova smjese međusobno netopivih metala, smjese keramike i metala, komponenata u čistom obliku - proizvodnja dijelova željenog stupnja poroziteta - zelena tehnologija, ušteda energije i troškova proizvodnje - pouzdanost procesa i svojstava za kritične primjene - visok stupanj iskoristivosti materijala - mogućnost proizvodnje jednostavnih i složenih oblika	- visoka cijena polaznih prahova - skupa i sofisticirana oprema za oblikovanje - skupa i komplicirana izrada kalupa za oblikovanje praha tijekom postupka kompaktiranja - stroga kontrola svih segmenata proizvodnje - otežano rukovanje prahovima - zahtijeva se skladištenje i rukovanje praha u čistoj okolini kompaktiranja - mogućnost pojave poroziteta i oksidacije, što rezultira smanjenjem mehaničkih svojstava - ograničenja oblika i dimenzija gotovih proizvoda - razlike u gustoći gotovih dijelova u slučaju jednoosnoga kompaktiranja - iskoristivo i ekonomično jedino za velikoserijsku proizvodnju

4.1.1 Konvencionalni postupci metalurgije praha

Konvencionalne postupke metalurgije praha karakteriziraju tri osnovne tehnološke operacije: miješanje praha, kompaktiranje praha i sinteriranje. Konvencionalnim postupcima sinteriranja dobivaju se proizvodi različitih mješavina prahova i najčešće su korišteni postupci proizvodnje gotovih dijelova metalurgijom praha. Tijekom svake od navedenih operacija čitav niz čimbenika treba uzeti u obzir kako bi se u konačnici dobio proizvod odgovarajućih karakteristika. Osnovne tehnološke operacije konvencionalnih postupaka metalurgije praha prikazane su na slici 4.1.



Slika 4.1. - Hodogram tehnoloških operacija konvencionalnih postupaka metalurgije praha [26]

Nakon izbora polaznih prahova i aditiva prva je tehnološka operacija mljevenje/miješanje praha osnovnog materijala i matrice, uz dodatak lubrikanata, kako bi se smanjilo trenje između čestica praha i mlina. Ako bi moglo doći do kontaminacije praha lubrikantima, tada se primjenjuje neki drugi postupak konsolidacije. Postupak miješanja praha obuhvaća i proces sušenja mješavine, pri kojem se uklanja tekući medij. Nakon procesa miješanja, u cilju što bolje mogućnosti oblikovanja gotovog proizvoda, provodi se plastifikacija kako bi se prah doveo u stanje tečenja. Granuliranje praha također je vrlo čest0, no to nije prikazano prikazanim hodogramom. Kompaktiranje praha provodi se u kalupu

primjenom vertikalnoga kretanja žiga, čime se stavljaju ograničenja na dimenzije i oblik gotovog proizvoda. Za većinu postupaka preporučena je proizvodnja dijelova maksimalne površine kompaktiranja 160 cm^2, debljine oko 75 mm i težine približno 2,2 kg, iako se u praksi bilježi dobivanje dijelova većih dimenzija [26]. Nakon kompaktiranja provodi se postupak sinteriranja u pećima različitih atmosfera. Primijenjeni mehanizmi sinteriranja ovisit će o maksimalnoj temperaturi ciklusa sinteriranja, koja je određena metalurškim promjenama tijekom procesa sinteriranja te promjenama dimenzija i oblika gotovog proizvoda. Prilikom sinteriranja mogu biti primijenjena dva različita mehanizma sinteriranja - sinteriranje u krutoj i sinteriranje u tekućoj fazi. Sinteriranje u krutoj fazi karakterizira vrlo mala promjena volumena i dimenzija, te dobra kontrola tolerancija kao posljedica slabe densifikacije, tj. zgušnjavanja. Navedeni mehanizam koristi se uglavnom za sinteriranje čelika, gdje su promjene dimenzija tijekom postupka sinteriranja manje od 0,3 %. Suprotno tome, sinteriranje u tekućoj fazi karakterizira značajno povećanje gustoće, velike promjene volumena i dimenzija te slabija kontrola tolerancija. Primjenjuje se za razne sustave legura, primjerice tvrde metale gdje su promjene dimenzija tijekom procesa sinteriranja u rasponu od 6 - 8%. Konačne karakteristike gotovog proizvoda ovisit će o svim navedenim operacijama postupaka metalurgije praha.

4.1.2 Postupci kojima se postižu teoretske gustoće

Postupcima kojima se postižu teoretske gustoće primarni je cilj postizanje teoretske gustoće, za razliku od konvencionalnih postupaka sinteriranja. U navedene postupke pripadaju sljedeći postupci [26]:

- kovanje praha (*engl. powder forging*)
- injekcijsko prešanje praha (*engl. metal injection molding, MIM*)
- toplo izostatičko prešanje (*engl. hot isostatic pressing, HIP*)
- sinteriranje + toplo izostatičko prešanje (*engl. sinter HIP*)
- toplo prešanje (*engl. hot pressing*)
- kompaktiranje valjanjem *(engl. roll compaction)*
- ekstrudiranje (*engl. extrusion*).

Razlog primjene postupaka jest eliminacija poroziteta, koja se zahtijeva za pojedina područja primjene, kao i za primjene pri većim opterećenjima gdje su pore koncentratori naprezanja. Karakteristika je većine postupaka istovremena primjena topline i tlaka. Postupci

se primjenjuju za dobivanje sljedećih skupina materijala: strukturna keramika, visoko temperaturni kompoziti, dijamantni alati, alatni čelici, tvrdi metali, Ni-superlegure, korozijski postojane legure, kao i proizvodi od nisko ugljičnih čelika. Danas se sve više u znanstvenoistraživačke svrhe kombiniraju različiti postupci kako bi se postiglo poboljšanje svojstava. Tijekom postupaka potpunog zgušnjavanja dolazi do potpune eliminacije pora trima mehanizmima [27]:

1. Plastično tečenje - javlja se kada vrijednost naprezanja prijeđe vrijednost vlačne čvrstoće praha.
2. Puzanje - javlja se kada su vrijednost naprezanja i temperatura visoke, a brzina zgušnjavanja ovisi o brzini penjanja dislokacija.
3. Difuzija između granica zrna i kristalne rešetke - javlja se kada je difuzija visoko osjetljiva na porast temperature pri čemu ona ima najznačajniji utjecaj na brzinu zgušnjavanja.

4.2 Tvrdi metali

4.2.1 Povijesni razvoj tvrdih metala

Volfram karbid, WC, prvi je sintetizirao francuski znanstvenik Henry Moissan 1890. godine. Pritom su otkrivene dvije vrste WC: WC koji se direktno raspada na 2800°C i W_2C koji se tali na 1750°C. Razvoj tvrdih metala počeo je prepoznavanjem i primjenom W kao optimalnog materijala za izradu žarnih niti. Problem je bila velikoserijska proizvodnja. Uobičajeniji i dotad poznati alati za izvlačenje nisu bili zadovoljavajuće tvrdoće i otpornosti na trošenje. Rani pokušaji proizvodnje alata za izvlačenje od WC i W_2C nisu polučili rezultate jer je WC sam po sebi izuzetno krhak materijal. Dotad je bilo poznato da granule W, u kombinaciji s C, pri visokim temperaturama rezultiraju spojem izuzetno visoke tvrdoće. Čestice WC povezane su u kruto tijelo pomoću metalnog sredstva za cementiranje. Prvi eksperimenti s raznim metalima upućivali su da sredstvo za povezivanje čestica WC mora posjedovati sljedeća svojstva: sličan kemijski afinitet s česticama karbida, relativno nisku temperaturu tališta, ograničenu sposobnost legiranja s česticama karbida i dobru duktilnost - kako ne bi došlo do oštećenja postupkom spajanja, tj. cementiranja [26]. Kobalt Co se pokazao najboljim izborom.

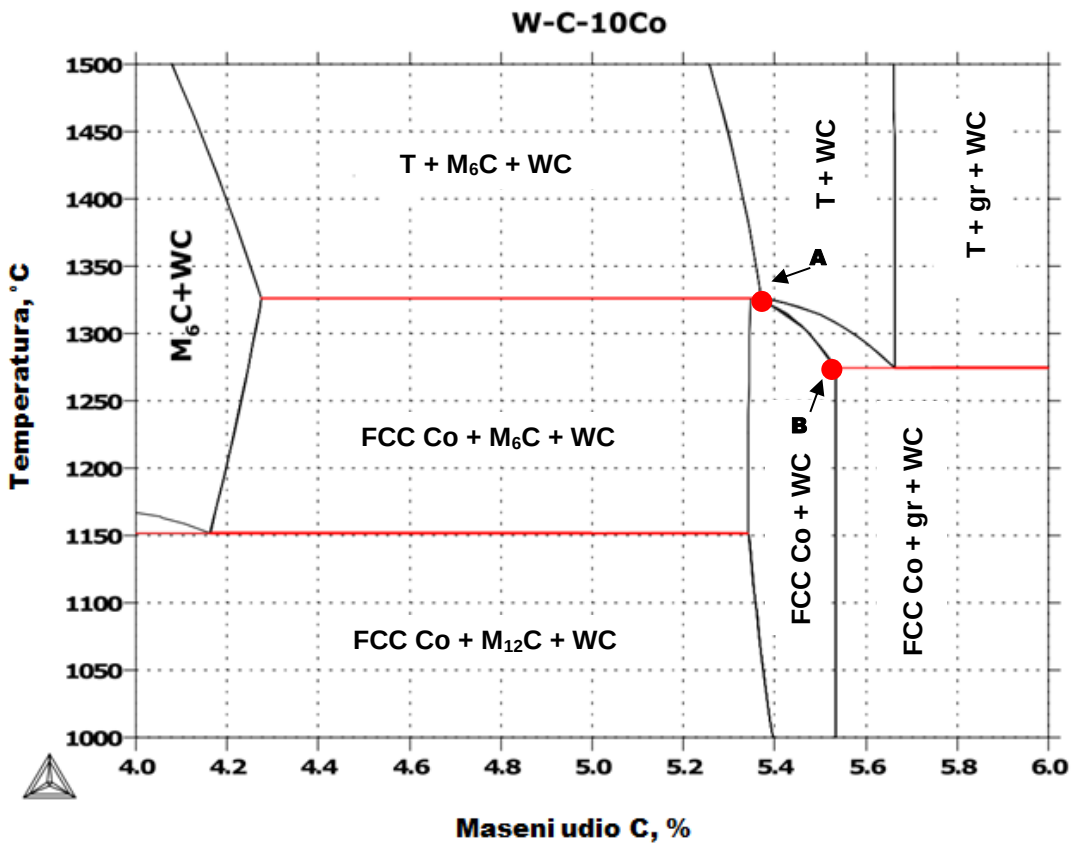
Prekretnica je bila 1923. godina kada je Karl Schröter iz OSRAM-a napravio prvi tvrdometalni alat od mješavine čestica WC s malim količinama Fe, Ni i Co, kompaktirao dobivenu mješavinu i sinterirao ju pri temperaturi od 1300°C [26]. Postupak je u konačnici

usavršila tvrtka Krupp 1927. godine i pokupila sve zasluge. Komercijalizirala je proizvod i danas poznat pod nazivom "WIDIA"(WC-6%Co). Postupak se sastojao od strogo kontroliranog postupka dobivanja WC praha, stvaranja mješavine prahova karbida i metalne matrice te sinteriranja u zaštitnoj atmosferi pri temperaturama dovoljno visokim da bi došlo do taljenja Co i djelomičnog legiranja s česticama WC. Daljnji razvoj tvrdih metala uslijedio je već nekoliko godina poslije kada je Schwarzkopf otkrio da krute otopine više od jednog karbida, posebice TiC, TaC, NbC, Mo_2C i WC, posjeduju bolja mehanička svojstva u odnosu na pojedinačne karbide [28]. Sljedeći napredak u području tvrdih metala dogodio se u kasnim 60-im i 70-im godinama, a odnosi se na primjenu prevlaka TiC, TiN, TiCN i Al_2O_3 na tvrdometalne alate, što je rezultiralo znatnim povećanjem otpornosti na abraziju. Tijekom posljednja dva desetljeća razvoj tvrdih metala, posebice u području obrade metala, temelji se ponajprije na primjeni prahova sve manje veličine zrna, posljedica čega je poboljšanje mehaničkih svojstava. Kontinuirani napredak polaznih prahova i tehnoloških postupaka dobivanja rezultiralo je znatnim poboljšanjem svojstava tvrdih metala i proširenjem područja primjene. Danas tvrdi metali nalaze područje primjene u gotovo svim granama industrije.

4.2.2 Sustav WC-Co

Tvrdi metali (*engl. hardmetals*), WC-Co, komercijalno su najstariji i najpoznatiji predstavnici materijala dobivenih metalurgijom praha. Tvrdi metali nazivaju se još cementirani karbidi (*engl. cemented carbide*). Svojstva tvrdih metala dolaze od njegovih konstituenata - tvrdog i krhkog WC te mekše i žilavije matrice. Najčešće korištena matrica u tvrdim metalima jest Co. Više od 90% svjetske proizvodnje tvrdih metala upravo čini WC-Co sustav sa sadržajem Co u rasponu od 3 do 30 % [28]. Prednost Co pred drugim materijalima leži u odličnoj mogućnosti oblikovanja tijekom procesa mljevenja i miješanja, većoj topivosti WC na temperaturama sinteriranja i izvrsnih svojstava. Co se upotrebljava kao matrica jer njegovo vlaženje i kapilarne aktivnosti tijekom sinteriranja u tekućoj fazi omogućuju postizanje visokih gustoća. Postojali su pokušaji zamjene matrice Co sa Fe ili Ni zbog relativno visoke cijene Co. Međutim, pokazalo se da je Co izuzetno bitan jer pridonosi otpornosti trošenju tvrdih metala.

Za razumijevanje i optimizaciju postupka dobivanja WC-Co sustava esencijalno je poznavanje pseudobinarnog dijela WC-Co dijagrama. Guillermet je objavio pseudoboinarni dio WC-Co faznog dijagrama stanja s 10% Co, koji omogućuje točno praćenje što se događa tijekom procesa skrućivanja [28]. Pseudobinarni dio WC-Co dijagrama stanja prikazan je na slici 4.2.



Slika 4.2. - Dio pseudobinarnog WC-Co dijagrama stanja [29]

Točke A i B predstavljaju minimalan i maksimalan udio ugljika koji će rezultirati nastankom dvofazne strukture koja se sastoji samo od FCC Co + WC nakon procesa skrućivanja. Iz dijagrama može se vidjeti da vrlo usko područje dijela pseudobinarnog dijagrama stanja rezultira zadovoljavajućim svojstvima i mikrostrukturom sastavljenom samo od dvije faze - WC karbida jednolično raspoređenih u matrici FCC Co. Takva mikrostruktura postiže se kada je odnos između atoma C i W blizu stehiometrijskog omjera WC (5,5% C). Lagani pomak od idealnog sadržaja C može dovesti do pojave grafita, tj. nevezanog ugljika, ili pojave eta faze, η faza. Kako je vidljivo iz dijagrama, dvije vrste η faze mogu se javiti tijekom skrućivanja; prva oznake $M_{12}C$ (Co_6W_6C) konstantnog sastava koja nastaje u krutoj fazi tijekom procesa skrućivanja i druga M_6C promjenjivog sastava u rasponu od $Co_{3.2}W_{2.8}C$ do Co_2W_4C koji je u ravnoteži s tekućom fazom te nastaje i raste tijekom postupka sinteriranja. M_6C zamjenjuje dio matrice i udio WC te na taj način utječe na mehanička svojstva, smanjujući pritom žilavost i čvrstoću gotovog proizvoda. $M_{12}C$ posjeduje mala zrna koja su distribuirana u matrici i iz navedenoga manje utječe na smanjenje žilavosti. Kako bi se postigla optimalna svojstva gotovog proizvoda, tijekom postupka sinteriranja potrebno je strogo kontrolirati i

prilagoditi parametre postupaka ovisno o sadržaju C u polaznim prahovima, sadržaju C u dijelovima peći, sadržaju C i H_2 produkata raspadanja lubrikanata, kisika adsorbiranog na površini praha i prisutnog u atmosferi [30]. Također, treba voditi računa i o veličini čestica ulaznih prahova. Ultra fini i nano prahovi WC veće su specifične površine i unose dodatnu količinu O_2 u sustav, koji se eliminira većom količinom C. Također, dodatak inhibitora rasta zrna odgađa konačnu deoksidaciju na temperature 1000°-1100°C. Optimiranje procesa uglavnom dodavanjem C, kako bi se kompenzirali gubici C uzrokovani otplinjavanjem, nužno je za pouzdanu proizvodnju gotovih dijelova bez grafita, eta faze ili oksidacije.

4.2.3 Mikrostrukturne karakteristike, podjela i primjena

Mikrostruktura tvrdog metala, bez mikrostrukturnih defekata, sastoji se od:

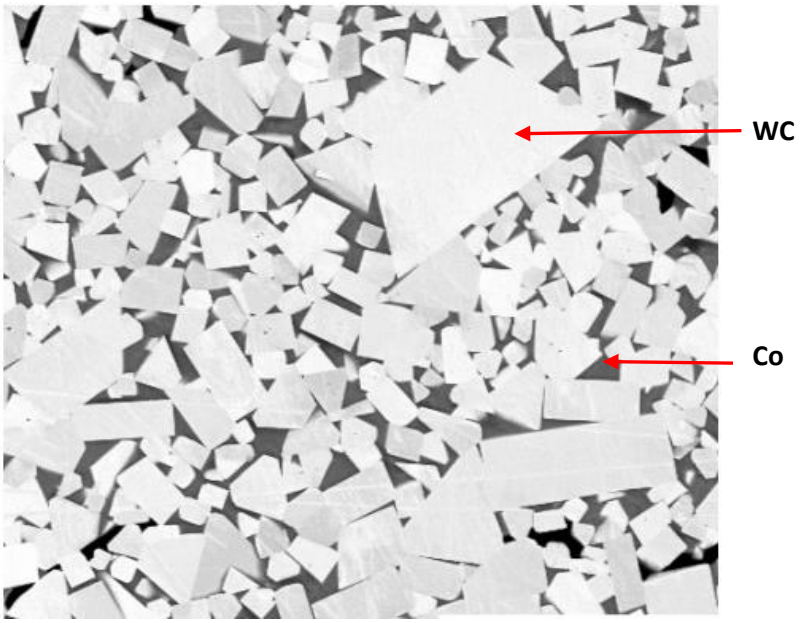
- **α faze :** WC
- **β faze**: matrice kao što su Co, Ni, ili Fe
- **γ faze**: karbida s kubnom kristalnom rešetkom, kao što su TiC ili TaC.

Mikrostrukturni defekti, koji su vrlo česta pojava, posebice u slučaju prvog ciklusa konsolidacije, mogu se javiti u obliku:

- eta karbidi (η - faza): dvije vrste η - faze mogu se pojaviti u cementiranim karbidima - $(Co_3W_3)C$ i $(Co_6W_6)C$, kao rezultat reakcije dekarburizacije (razugljičenja) tijekom postupka sinteriranja (slika 4.2.)
- slobodni (nevezani) ugljik ili grafit.

Mikrostruktura dvofaznog WC-Co tvrdog metala (slika 4.3.) definirana je sljedećim karakteristikama [31]:

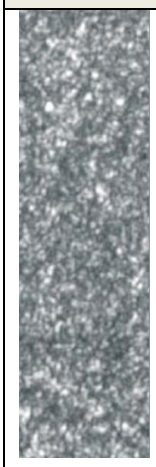
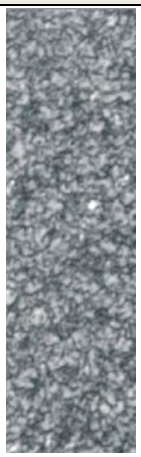
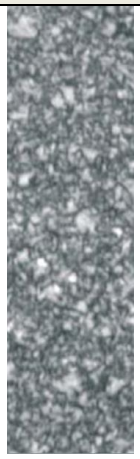
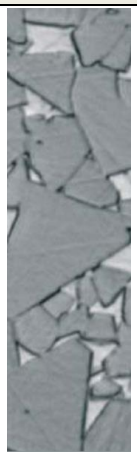
- veličinom zrna karbidne faze: WC je homogena faza, iako ponekad mogu biti prisutne male nepravilnosti, kao što su uključine C ili Co unutar zrna;
- volumnim udjelom Co matrice: maseni udio koristi se kako bi se odredio sastav tvrdog metala, može biti izračunat iz masenog udjela na temelju vrijednosti gustoće ili može biti određen na temelju metalografske analize;
- sastavom Co matrice: matrica je legura Co-W-C i sadržaj Co u leguri može se mijenjati, određuje se na temelju magnetskih karakteristika i parametara rešetke.



Slika 4.3. - Mikrostruktura WC/Co tvrdog metala [32]

Ovisno o mikrostrukturi, točnije veličini zrna karbidne faze, tvrdi metali podijeljeni su u skupine sukladno EN ISO 4499-2:2008, kako je prikazano u tablici 4.2. Svaku vrstu karakteriziraju drukčije vrijednosti mehaničkih svojstava te, sukladno tome, svaka od navedenih vrsta ima drukčije područje primjene. Mehanička svojstva ovise o mikrostrukturnim karakteristikama tvrdih metala i sadržaju Co. Porastom % Co, kao mekanije i žilavije faze, smanjuju se vrijednosti tvrdoće, ali rastu vrijednosti žilavosti. Područje primjena svake od navedenih skupina s karakterističnim sadržajem Co prikazano je u tablici 4.2.

Tablica 4.2. - Podjela tvrdih metala u ovisnosti o veličini zrna karbidne faze [34]

Vrsta, veličina zrna karbidne faze, µm						
Nano < 0,2	**Ultra fina** 0,2 - 0,5	**Submikron** 0,5 - 0,8	**Fina** 0,8 -1,3	**Srednja** 1,3 - 2,5	**Gruba** 2,5 - 6,0	**Ekstra gruba** > 6,0
						

Tablica 4.3. - Područje primjene različitih vrsta tvrdih metala [35]

Vrsta	Mikrostrukturne faze	Sadržaj Co, %	Područje primjene
Nano	WC, Co	3 - 9	mikroalati za mini elektroničku opremu
Ultra fina	WC, Co	2 - 4	obrada drva, dijelovi otporni na trošenje
		6 - 9	mikrobušilice i mikroalati za matične ploče, rezni alati za obradu metala
		10 - 16	rezni alati, noževi za papir
Submikron	WC, Co	4 - 16	rezni alati za metal, alati za vratila
	WC-Ni(Cr)(Co)	4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
	WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	4 - 15	rezni alati za obradu čelika
Fina	WC, Co	4 - 25	rezni alati za metal, dijelovi otporni na trošenje
	WC-Ni,(Cr)(Co)	4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
	WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	4 - 15	rezni alati za obradu čelika
Srednja	WC, Co	4 - 25	teški uvjeti obrade, obrada metala
	WC-Ni(Cr)(Co)	4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
Gruba	WC, Co	4 - 25	alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina
Ekstra gruba	WC, Co	4 - 25	obrada metala, alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina

Područje primjene tvrdih metala svakodnevno se širi zahvaljujući sve višim zahtjevima tržišta i cijelom nizu svojstava: otpornost na abraziju, vlačna čvrstoća, tlačna čvrstoća, visok modul elastičnosti, otpornost pri povišenim temperaturama, otpornost na koroziju. Također, područje primjene sve se više širi razvojem i primjenom prahova sve manje veličine zrna, kao i napretkom tehnologije i postupaka konsolidacije. Ultra fini i nano prahovi koriste se za proizvodnju mikroalata, posebice mikrosvrdala, za matične ploče u mini elektroničkoj opremi, kao što su pametni mobilni telefoni, MP3 plejeri... Svrdlo promjera 0,1 mm, izuzetne kvalitete površinske obrade, 2006. godine proizvedeno je za potrebe japanskog tržišta [35]. Gotovo 67% svjetske proizvodnje tvrdih metala otpada na proizvodnju alata za obradu metala, oko 13 % na alate za rudarstvo, bušenje nafte i tunelogradnju, 11 % na alate za obradu drva te 9% na građevinarstvo [28].

a) **b)**

Slika 4.4. - Primjeri primjene tvrdih metala [34]

a) mikroalati za matične ploče **b) alati za bušenje nafte i plina**

4.2.4 Ultra fini i nano tvrdi metali

Razvoj tvrdih metala posljednjih se godina temelji uglavnom na primjeni ultrafinih (0,5 do 0,2 µm) i nanočestica praha (veličine čestica praha manje od 0,2 µm) kojima se postiže homogena mikrostruktura veličine zrna polaznih prahova, znatno poboljšanih mehaničkih svojstava - povišene tvrdoće, otpornosti na trošenje i čvrstoće. Postizanje homogene mikrostrukture s veličinom zrna u nanopodručju (< 0,2 µm) omogućuje primjenu pri većim brzinama rezanja, manje tolerancije i duži vijek trajanja alata.

Glavni problem primjene nanoprahova jest zadržavanje male veličine zrna u tvrdome metalu tijekom postupka sinteriranja. Ultra fini, a posebice nanoprahovi, izuzetno su reaktivni i skloni rastu tijekom postupka sinteriranja u tekućoj fazi. Razlog je tome velika prijelazna površina između čestica praha WC i tekuće faze Co, koja ujedno ubrzava postupak sinteriranja. Dodavanje inhibitora rasta zrna omogućuje zadržavanje male veličine zrna. Stoga se polaznim prahovima dodaju vanadij karbid, VC, krom karbid, Cr_3C_2, tantal karbid, TaC, titan karbid,

TiC i NbC, koji sprječavaju rast zrna, povisuju vrijednost tvrdoće pri sobnoj temperaturi, ali također utječu na žilavost, tvrdoću i otpornost puzanju pri povišenim temperaturama. VC pozitivno utječe na tvrdoću, dok Cr_3C_2 na žilavost. Kombinacija VC-Cr_3C_2 (TaC) rezultira optimalnom kombinacijom tvrdoće i žilavosti [36]. Inhibitori rasta zrna otapaju se u matrici Co, tvoreći pritom krutu otopinu temperature tališta u rasponu od 1200 -1250°C. Kruta otopina niže temperature tališta zasićena je inhibitorima rasta zrna pa je stoga otapanje W i C u matrici spriječeno i rast zrna minimiziran. Rast zrna posljedica je sljedećih mehanizama:

- pomicanje granica zrna
- srašćivanje
- pogrubljenje.

Tako su, primjerice, ispitivanja pokazala da se konsolidacija WC-10%Co, teoretske gustoće i veličine zrna 200 nm, može postići već nakon 30 sekunda sinteriranja na 1400°C. Dodatnih 30 sekunda povećava zrno na 2 μm [37]. Iz navedenoga razloga izuzetno je bitno minimizirati vrijeme sinteriranja kako bi porast zrna bio što manji. Zgušnjavanje nanostrukturiranih WC-Co tvrdih metala može se odviti unutar 5 - 15 minuta ako se dodaju inhibitori rasta zrna [37]. Za konsolidaciju čistoga WC-Co isto se tako može primijeniti postupak sinteriranja u krutoj fazi, gdje je rast zrna puno sporiji, ali se javlja već tijekom sinteriranja u krutom stanju.

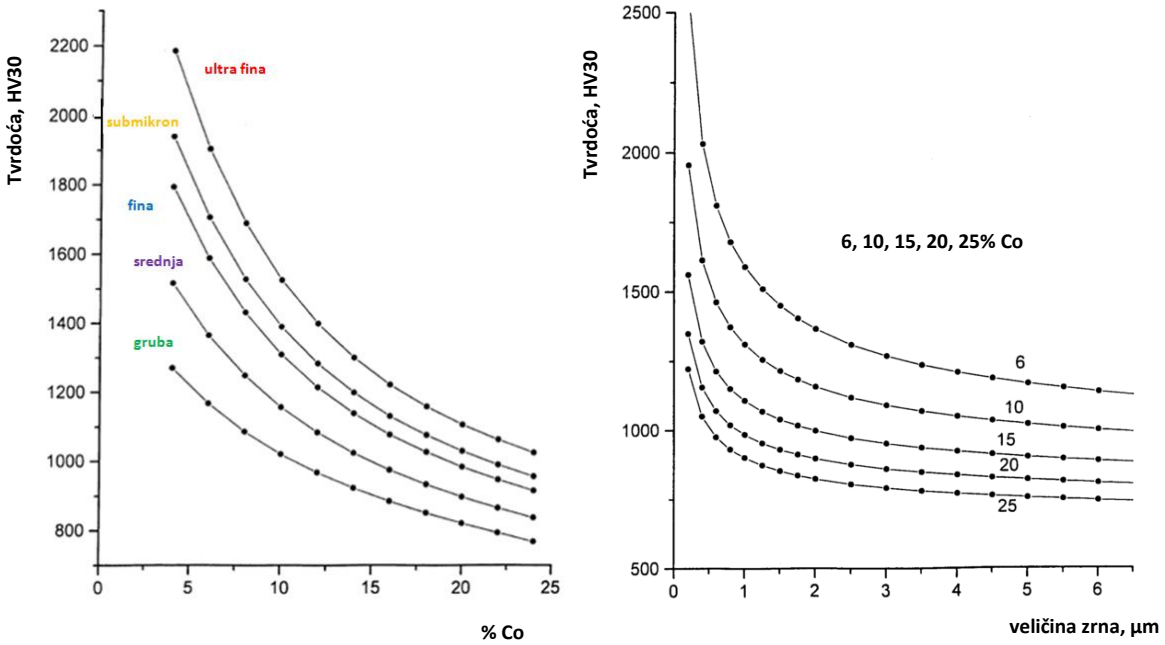
4.2.5 Mehanička svojstva tvrdih metala

4.2.5.1 Tvrdoća

Jedna od glavnih karakteristika tvrdih metala jesu izuzetno visoke vrijednosti tvrdoće, iznad 1000 HV30, prema čemu su i dobili ime. Sama riječ potječe od njemačkih riječi "Wie" i "Diamant", što znači - kao dijamant, te upravo karakterizira svojstva tvrdih metala. Prema Mohsovoj skali tvrdoće tvrdi metali posjeduju tvrdoću u rasponu od 9 do 10, dok je najtvrđi materijal dijamant s vrijednošću tvrdoće 10. Tvrdoća tvrdih metala potječe od čestica WC, a ovisi o sljedećim karakteristikama:

- kemijskom sastavu
- veličini čestica polaznog praha
- veličini zrna karbida nakon sinteriranja
- mikrostrukturnim karakteristikama
- parametrima sinteriranja.

Kemijski sastav, točnije omjer čestica WC i Co, znatno utječe na postignute vrijednosti tvrdoće. Kako je Co znatno mekši i žilaviji, može se zaključiti da se tvrdoća tvrdih metala smanjuje porastom sadržaja Co. Tvrdoća tvrdih metala u ovisnosti o postotku Co za pojedine skupine tvrdih metala prikazana je na slici 4.5.a).



a) b)

Slika 4.5. - Ovisnost tvrdoće o različitim čimbenicima pojedinih skupina WC-Co tvrdih metala [31]

a) ovisnost tvrdoće o % Co za različite veličine zrna

b) ovisnost tvrdoće o veličini zrna za različiti % Co

Inhibitori rasta zrna, kao što su VC, Cr_3C_2 koji si gotovo neizostavni ako je riječ o nano ili ultra finim mikrostrukturama, povisuju tvrdoću tvrdih metala.

Osim klasičnih tvrdih metala, sustava WC-Co, tvrdi metali mogu sadržavati i male količine karbida, kao što su TiC, TaC i NbC, koji povisuju tvrdoću, otpornost plastičnoj deformaciji i pozitivno utječu na smanjene čvrstoće pri povišenim temperaturama, a to u konačnici rezultira smanjenjem deformacije ruba reznog alata.

Parametri sinteriranja, kao što su temperatura i vrijeme sinteriranja, znatno utječu na vrijednosti tvrdoće tvrdog metala. Tvrdoća se smanjuje s porastom temperature sinteriranja i vremenom držanja na temperaturi sinteriranja kao posljedica rasta zrna karbida, grupiranja karbida.

Mikrostrukturni defekti u obliku nevezanog ugljika ili η-faze, kao nepoželjni produkti postupka dobivanja, utječu na vrijednosti tvrdoće tvrdih metala.

Mjerenje tvrdoće relativno je jednostavno ispitivanje i zbog toga je široko primijenjena metoda karakterizacije mehaničkih svojstava tvrdih metala. Dvije standardne metode primjenjuju se za određivanje tvrdoće tvrdih metala:[31]

- mjerenje tvrdoće po Vickersu, HV 30, sukladno ISO 3878
- mjerenje tvrdoće po Rockwellu, HRA, sukladno ISO 3738 i ASTM 3294.

Vickersova metoda koristi se u Europi, dok je Rockwellova raširenija u SAD-u i Japanu. Trenutno ne postoje jasno definirane skale usporednih vrijednosti tvrdoća konvencionalnih tvrdih metala pa vrijednosti tvrdoće izmjerene različitim metodama nisu komparabilne. Skala usporednih vrijednosti trenutno je u etapi razvoja od strane ISO TC119/CS4 [31]. Tvrdoća tvrdih metala najčešće se određuje po Vickersovoj metodi. Preporučena vrijednost primijenjenog opterećenja iznosi 294 N, što odgovara HV30 iako se može primijeniti bilo koja vrijednost opterećenja. Tvrdoća tvrdih metala relativno je neovisna o primijenjenom opterećenju za mjerene metode HV 5 - HV 50. Pri manjim opterećenjima, posebice ispod HV 1, vrijednost tvrdoće se povećava. Ne postoji točno objašnjenje takve pojave, ali kao mogućnost navode se razlike u opsegu područja plastične deformacije i pripadajućih mehanizama deformacije ili ograničenja mjerenja [31]. Navedena je pojava izraženija u slučaju tvrdih metala viših vrijednosti tvrdoće. Tako se, primjerice, može očekivati da će tvrdi metali vrijednosti tvrdoće >1800 HV30 pokazati ovisnost tvrdoće o primijenjenom opterećenju u slučaju malih vrijednosti primijenjenog opterećenja [31].

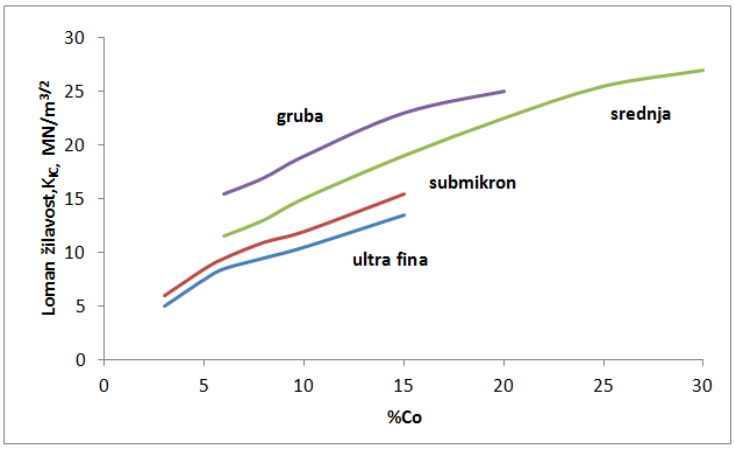
Ultra fini i nano tvrdi metali posjeduju vrijednosti tvrdoće iznad 2000 HV30, iz čega proizlaze dodatni zahtjevi koji se postavljaju za mjerenje tvrdoće zbog izuzetno male veličine otisaka. Velik je problem kod mjerenja mikrotvrdoće, HV1 i HV0.5, nesigurnost mjerenja dijagonale otisaka. Razlike u duljini dijagonale vrlo su malene, samo 3 µm na 20 µm za raspon od 1900 - 2500 HV 0,5. Nesigurnost mjerenja, koja prosječno iznosi 1 - 2 µm, ovisi o povećanju pri kojem je provedeno mjerenje dijagonale otiska. Stoga postoji potreba za znatno točnijom metodom mjerenja dijagonale otiska. Priprema površine također prilično utječe na mjerenje tvrdoće ultra finih i nano tvrdih metala. Priprema površine može biti izvor nesigurnosti; zaostala naprezanja nastala tijekom brušenja i njihov utjecaj na čvrstoću ovisi o veličini zrna [31].

4.2.5.2 Žilavost

Tvrde metale karakterizira jedinstvena kombinacija visoke tvrdoće i dobre žilavosti, a to ih čini najboljim izborom za brojna područja primjene i najčešće upotrebljavanim materijalom za izradu reznih alata. Vijek trajanja reznih alati najčešće završava lomom rezne oštrice kao posljedica pojave manjih pukotina tijekom eksploatacije. Žilavost tvrdih metala potječe od mekše i žilave matrice, a isto kao i tvrdoća ovisi o sljedećim karakteristikama:

- kemijskom sastavu
- veličini čestica polaznog praha
- veličini zrna karbida nakon sinteriranja
- mikrostrukturnim karakteristikama
- parametrima sinteriranja.

Žilavost tvrdih metala ovisi o kemijskom sastavu, točnije omjeru WC/Co, i obrnuto je proporcionalna tvrdoći. Raste s padom tvrdoće i rastom udjela Co u sastavu. Lomna žilavost tvrdih metala u ovisnosti o % Co za pojedine skupine tvrdih metala prikazana je na slici 4.6.



Slika 4.6. - Ovisnost lomne žilavosti o % Co za pojedine skupine tvrdih metala [34]

Veličina čestica polaznog praha također utječe na vrijednosti žilavosti tvrdih metala. Donedavno je bilo poznato da se žilavost tvrdih metala smanjuje sa smanjenjem veličine zrna. No, istraživanja nano i ultra finih tvrdih metala opovrgnula su navedenu tvrdnju. Povećana žilavost nano tvrdih metala posljedica je vrlo homogene mikrostrukture bez porasta zrna i homogene distribucije kobalta između zrna karbida.

Mikrostrukturne karakteristike, posebice mikrostrukturni nedostaci tvrdog metala, koji se javljaju u obliku η-faze i nevezanog ugljika, utječu na vrijednosti lomne žilavosti. A η-faza oblika M_6C znatno smanjuje lomnu žilavost tvrdog metala. Nevezani ugljik također smanjuje žilavost, ali je manje štetan od η-faze.

Povišena temperatura ne utječe znatno na lomnu žilavost tvrdih metala. Prema dosadašnjim istraživanjima ustanovljeno je da nema značajne promjene u vrijednosti lomne žilavosti WC-Co tvrdih metala sve do 600°C. U slučaju tvrdih metala koji sadrže male količine drugih karbida, kao što su TiC ili (Ta, Nb)C, bilježi se značajno povećanje lomne žilavosti od oko 700°C [30]. Porastom temperature lomna je žilavost većine tvrdih metala konstantna sve do 700°C, nakon čega znatno raste. Navedena pojava nije univerzalna za sve tvrde metale; ima onih kod kojih se ne mijenja čak i pri višim temperaturama, pa i onih kod kojih dolazi do pada lomne žilavosti povišenjem temperature. Tvrdi metali s matricom Fe ili Ni posjeduju znatno lošiju lomnu žilavost u odnosu na WC-Co, dok ju tvrdi metali s matricom Ni/Cr, Ni/Cr/Cr, Ni/Cr/Cr/Mo zadržavaju pri povišenim temperaturama i korozivnoj atmosferi [30].

Lomna žilavost, K_{IC}, jest mjera otpornosti materijala širenju pukotine i koristi se za kontrolu kvalitete tvrdih metala i usporedbu. Donedavno nije postojala standardizirana metoda mjerenja lomne žilavosti. Znanstvenici su razvili različite metode mjerenja žilavosti, pri čemu su se najčešće određivale dvije veličine: K_{IC} - (*engl. critical stress intensity factor*) ili G_{IC} - (*engl. critical strain energy release rate*). Međutim, nijedna nije bila primjerena za svakodnevna ispitivanja u svrhu kontrole kvalitete proizvodnje zbog relativno velikih uzoraka, robusne opreme i vrlo sofisticiranog mjerenja pukotine (prijelomne površine). Metoda po Palmqvistu konačno je standardizirana 2009. godine i koristi se za određivanje lomne žilavosti tvrdih metala. Relativno je jednostavna metoda koja omogućuje istovremeno mjerenje tvrdoće i žilavosti.

4.3 Karakterizacija praha

Karakterizacija praha vrlo je bitan korak za sve etape tehnološkog procesa dobivanja tvrdog metala i omogućuje optimizaciju pojedinih parametara koji se odnose na mljevenje, kompaktiranje i sinteriranje, kao i na sastav, mikrostrukturu te konačna svojstva gotovog proizvoda. Provodi se prije postupka definiranja parametara koji se odnose na tehnološki postupak dobivanja gotovoga sinteriranog proizvoda. Karakterizacija praha obuhvaća određivanje sljedećih svojstava [38]:

- kemijska svojstva, kao što su sastav i čistoća
- fizikalna svojstva, kao što su dimenzije i oblik čestica
- metalurška svojstva, kao što su nasipna gustoća, stlačivost i brzina tečenja

4.3.1 Kemijska svojstva praha

Kemijski sastav praha vrlo je bitan čimbenik koji utječe na kasnije tehnološke operacije postupka metalurgije praha - kompaktiranje, stupanj zgušnjavanja, sinteriranje, ali i na konačna svojstva proizvoda. Opće je poznato da su tijekom procesa sinteriranja moguće razne kemijske reakcije između kompaktiranog komada i atmosfere, a produkti i vrsta kemijske reakcije ovisit će o kemijskom sastavu praha. Kemijski sastav praha također će utjecati na temperaturu sinteriranja, izbor vrste atmosfere, kao i svojstva gotovoga sinteriranog materijala. Kemijskom analizom određuje se udio nečistoća, metalnih i nemetalnih, koje mogu biti prisutne u elementarnom stanju ili kao spojevi. Čistoća praha ovisi o postupku dobivanja praha. Kemijski sastav prahova može se analizirati raznim kemijskim metodama. Analiza kemijskog sastava uključuje procjenu, tj. određivanje nečistoća plinova, kao što su kisik, vodik sumpor, zatim dušik, ali i ostalih netopivih elementa npr. Si.

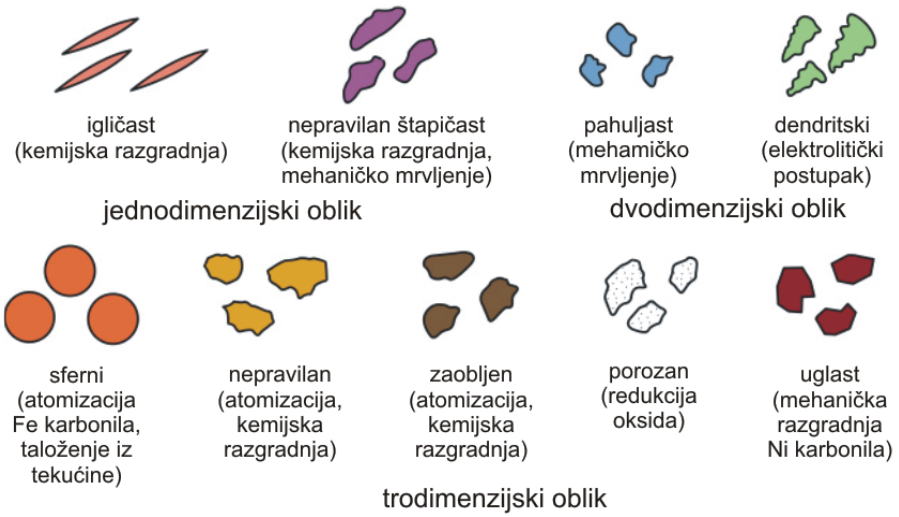
4.3.2 Fizikalna svojstva praha

4.3.2.1 Oblik i veličina

Osnovna fizikalna svojstva čestica praha jesu oblik i veličina čestica praha. Kao i kemijska, ona utječu na parametre tehnološkog postupka dobivanja - brzinu tečenja, nasipnu gustoću, stlačivost i mogućnost sinteriranja. Dvije metode koriste se kako bi se opisao i definirao oblik čestica praha:

- analiza dimenzija čestica praha
- analiza presjeka (specifične) površine čestica praha.

Postoje razni oblici čestica praha koji ovise o sirovini i načinu dobivanja praha te ih kategoriziraju u tri osnovne skupine sukladno normi ISO 3252. Kategorizacija čestica praha u skupine i metode dobivanja istih prikazana je na slici 4.7.



Slika 4.7. - Oblici čestica praha i metode dobivanja [39]

Oblik čestica praha ima vrlo značajnu ulogu za konačna svojstva sinteriranoga materijala. Tako, primjerice, čestice praha nepravilna, štapićastog oblika posjeduju niže vrijednosti nasipne gustoće i brzine tečenja, ali vrlo dobru stlačivost i sinterabilnost. Sferne čestice praha posjeduju više vrijednosti nasipne gustoće i brzine tečenja, ali, s druge strane, lošije karakteristike stlačivosti i sinteriranja. Na temelju dosadašnjih istraživanja ustanovljeno je unatoč lošijim karakteristikama stlačivosti i sinteriranja čestice praha sfernog oblika daju optimalne rezultate [38].

Analiza slike najčešća je metoda elektronske mikroskopije kojom se donose zaključci o obliku i razdiobi veličine čestica. Analiza slike distribucije veličine čestica praha vrlo je precizna kvantitativna metoda, dok je karakterizacija oblika po prirodi kvalitativna metoda. Temelji se na primjeni visokokvalitetnih elektronskih mikroskopa - skenirajućega elektronskog mikroskopa, SEM; transmisijskoga elektronskog mikroskopa, TEM, ili skenirajućega elektronskog mikroskopa s emisijom polja, FESEM. Skenirajući elektronski mikroskop pogodan je za analizu čestica praha u rasponu od 0,1 μm do 1 mm. Čestice manje od 0,1 μm obično imaju premalen kontrast s površinom na kojoj se nalaze pa je za analizu takvih čestica preporučena uporaba FESEM ili TEM.

Prilikom karakterizacije čestica praha iste šarže, dobivenih istim postupkom, vrlo je česta pojava - raznolikost dimenzija. Stoga je osim analize oblika nužno provesti i raspodjelu veličine čestica kako bi karakterizacija bila potpuna. Cijeli je niz tehnika određivanja veličine čestica, no tehnološki najprihvatljivija i najčešća metoda jest sijanje (*engl. sieving*).

4.3.2.2 Specifična površina

Stvarni iznos specifične površine po jedinici mase praha od velikog je značenja jer bilo koja reakcija između čestica praha i okoline počinje upravo na površini. Najčešća metoda mjerenja specifične površine praha naziva se BET metoda (Brunauer, Emmet and Teller), a zasniva se na fenomenu fizikalne adsorpcije plinova na vanjskoj i unutrašnjoj površini materijala.

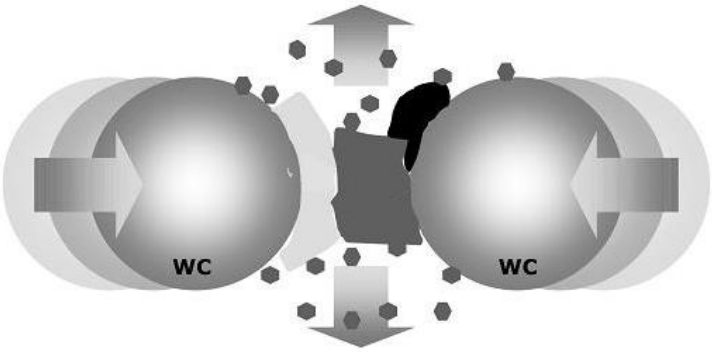
4.3.3 Metalurška svojstva praha

Metalurška svojstva praha utječu na ponašanje praha i mješavine prahova prilikom tehnoloških operacija mljevenja, granuliranja i posebno kompaktiranja. Najznačajnija metalurška svojstva praha jesu:

- nasipna gustoća
- nabojna gustoća
- brzina tečenja
- stlačivost
- čvrstoća i gustoća sirovca

4.4 Mljevenje

Mljevenje je postupak mehaničkog oblikovanja praha u krutom stanju prilikom kojeg dolazi do lomljenja, hladnog oblikovanja, tj. deformacije i hladnog zavarivanja čestica praha. Interes za postupak mljevenja porastao je povećanjem primjene prahova vrlo male veličine zrna, manje no što se mogu postići postupkom atomizacije. Postupak mljevenja praha prikazan je na slici 4.8.



Slika 4.8. - Postupak mljevenja [41]

Utjecaj koji će postupak mljevenja imati na prah ovisit će o fizikalnim i kemijskim svojstvima praha, atmosferi u kojoj se postupak provodi i parametrima mljevenja. Odabir parametara mljevenja temelji se na željenom rezultatu, karakteristikama praha i ponašanju praha tijekom postupka mljevenja [26]. Posljedice tehnološkog postupka mljevenja mogu biti [26]:

- smanjenje veličine čestica
- rast veličine čestica
- promjena oblika čestica
- aglomeracija
- legiranje u krutom stanju - mehaničko legiranje
- miješanje, tj. homogenizacija čestica praha u krutom stanju
- modificiranje svojstava materijala
- miješanje dvaju ili više materijala ili faza.

Promjene u morfologiji čestica praha tijekom postupka mljevenja uzrokovane su sljedećim pojavama: mikrokovanje, lom, aglomeracija, tj. srašćivanje, deaglomeracija [38]. Tijekom postupka mljevenja na čestice praha djeluju četiri vrste sila: udarna, tlačna, smična i sila trenja. Udarna sila posljedica je trenutnog udarca jedne čestice u drugu. Tlačna sila posljedica je lomljenja velikih aglomerata tvrdih neduktilnih materijala. Smična sila pridonosi lomu čestica na manje, dok je sila trenja posljedica dodira krhotina ili novonastalih manjih čestica.

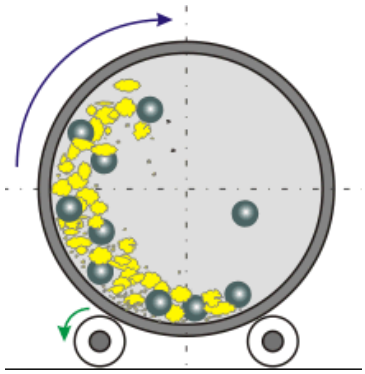
4.4.1 Miješanje

Jedan od ciljeva postupaka mljevenja jest miješanje odnosno homogenizacija čestica praha u krutom stanju. Miješanje je postupak spajanja prahova različita kemijskog sastava, kao što su elementarne mješavine prahova ili mješavine metala i nemetala. Provodi se ponajprije kod mješavina prahova male veličine zrna, gdje je primarni cilj formiranje homogene mješavine čestica praha u krutom stanju bez naknadnog smanjenja veličine čestica polaznih prahova. Aditivi poput grafita i lubrikanata dodaju se kako bi se postigla homogena mikrostruktura. Postupak miješanja obvezan je prije postupka kompaktiranja, osim u slučajevima kompaktiranja samo jedne vrste praha. U slučaju miješanja dvaju ili više metalnih prahova, karakteristike čestica praha poput veličina čestica i distribucija veličine čestica utječu na proces miješanja. Miješanje može biti mokro i suho. Mokrim miješanjem postižu se

mješavine finih i jednoličnih mješavina čestica praha. Kao tekući mediji upotrebljavaju se alkohol, aceton, benzen ili destilirana voda. Za miješanje WC-Co tvrdih metala uglavnom se koristi kuglično mljevenje.

4.4.2 Kuglično mljevenje

Glavni ciljevi postupka kugličnog mljevenja jesu smanjenje čestica praha i homogenizacija mješavine prahova u krutom stanju. Proces mljevenja/miješanja utječe na mehanička svojstva i stupanj poroziteta sinteriranog proizvoda, a posljedica su jednolike distribucije Co u mješavini. Mješavini prahova dodaju se plastifikatori, najčešće parafin ili polietilen glikol, PEG. Mljevenje se provodi u kugličnome mlinu. Kuglični mlin može se definirati kao cilindrična komora koja rotira horizontalno oko svoje osi i pritom je djelomično ispunjena prahom i medijem za mljevenje. Samo ime kuglični upućuje na to da se kao medij za mljevenje koriste kuglice izrađene od različitih materijala, a najčešće su to - keramike, tvrdi metali i nehrđajući čelici. Prilikom rotacije bubnja dolazi do podizanja kuglica na određenu visinu s koje one slobodno padaju ili se kotrljaju, pritom djelujući na čestice praha udarnim silama i silama trenja (slika 4.9.).



Slika 4.9. – Kuglično mljevenje [42, 43]

Medij za mljevenje, kako je već prije spomenuto, jesu kuglice izrađene od različitih materijala. Tijekom postupka mljevenja dolazi do direktnog dodira između čestica praha i kuglica, a to može imati za posljedicu kontaminaciju praha česticama trošenja medija za mljevenje. Stoga je poželjna primjena kuglica izrađenih od istog materijala kao i prah koji se obrađuje. Materijali najčešće korišteni za izradu kuglica za mljevenje jesu: alatni, nehrđajući čelici, očvrsnuti Cr-čelici, keramike i tvrdi metali [44] (slika 4.10.). Materijali koji se najčešće koriste za izradu bubnja jesu očvrsnuti čelici, alatni čelici i tvrdi metali [44].

Slika 4.10. - Kuglice za mljevenje izrađene od različitih materijala [45]

Prilikom odabira odgovarajućeg medija za mljevenje treba uzeti u obzir promjer, gustoću, tvrdoću i kemijsku kompatibilnost kuglica. Kuglice velikog promjera i velike gustoće postižu znatno bolje rezultate jer djeluju jačom udarnom silom na čestice praha. Kuglice manjeg promjera neće moći samljeti veće čestice praha i znatno se bolji rezultati postižu ako se koriste za mljevenje ultrafinih i nanočestica praha. Najčešći je uzrok lošeg mljevenja prevelik promjer kuglice u odnosu na materijal koji se melje.

Čestice praha hladno se zavaruju tijekom postupka mljevenja, posebno ako su duktilne. Kako bi se smanjila pojava hladnog zavarivanja, mješavini prahova dodaju se lubrikanti koji se adsorbiraju na površini praha te tako onemogućuju aglomeraciju i hladno zavarivanje između čestica praha. Lubrikanti se dodaju najčešće u omjeru 1-5% mase, a najčešće su to organski spojevi: stearinska kiselina, heksan, metanol i etanol [44]. Izbor lubrikanata za proces mljevenja ovisit će o prirodi prahova i čistoći konačnog proizvoda. Priroda i iznos lubrikanata određuje konačnu veličinu čestice. Dosad je ustanovljeno da se čestice praha povećavaju ako je omjer mase lubrikanta i praha ispod kritične vrijednosti, dok se iznad kritične vrijednosti smanjuju [44].

Stoga, cijeli je niz čimbenika koji utječu na postupak miješanja i na karakteristike mješavine prahova, a mogu se podijeliti u nekoliko skupina [38]:

- karakteristike bubnja (volumen bubnja, materijal i hrapavost površine bubnja)
- brzina mljevenja
- vrijeme mljevenja
- medij za mljevenje
- omjer mase kuglica i praha
- atmosfera
- lubrikanti.

4.5 Kompaktiranje praha i postupci konsolidacije

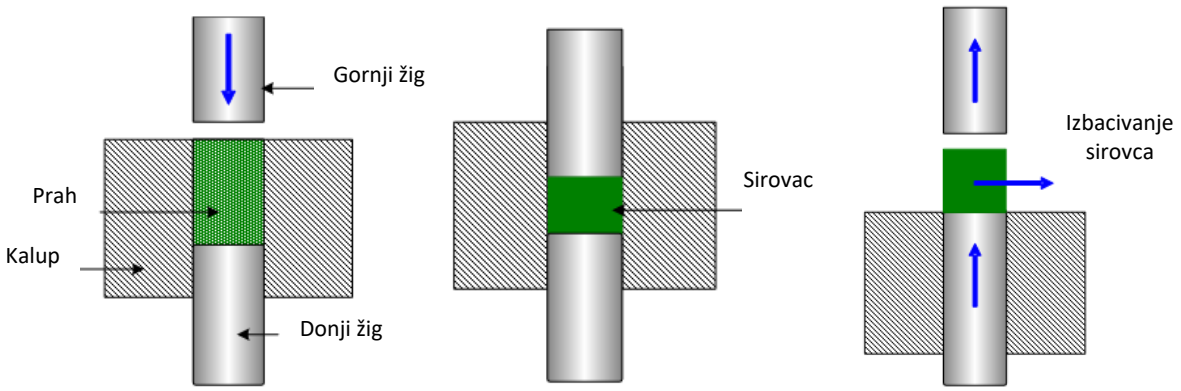
Osnovna zadaća postupka kompaktiranja praha jest povezivanje čestica praha u željenu formu. Postupak kompaktiranja praha ostvaruje se primjenom visokog pritiska, posljedica čega je deformacija čestica praha i uklanjanje poroziteta. Primjena pritiska može biti u jednom smjeru, tj. jednoosno za jednostavnije dijelove, dvoosno ili čak iz više smjerova. Pri navedenom postupku vrlo je bitna konstrukcija kalupa, koja će rezultirati željenom čvrstoćom sirovca, kao i točnošću dimenzija. Glavni je problem postupaka kompaktiranja nehomogena gustoća materijala, što u konačnici rezultira razlikama u dimenzijama gotovoga sinteriranog dijela. Navedeno je posljedica nejednolikog prijenosa naprezanja kroz masu čestica praha, čak i kod postupka izostatičkog prešanja, a posebno je izraženo kod postupaka kompaktiranja u krutom alatu. Osnovni ciljevi postupka kompaktiranja praha jesu [40]:

- konsolidacija praha u željeni oblik
- postizanje željenih konačnih dimenzija
- postizanje željenog stupnja i vrste poroziteta
- postizanje zadovoljavajuće čvrstoće za daljnje rukovanje.

4.5.1 Jednoosno kompaktiranje

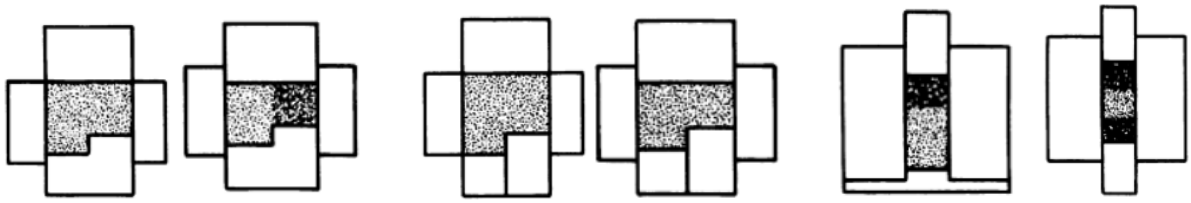
Postupak jednoosnoga kompaktiranja u kalupu najčešće je upotrebljavan postupak konsolidacije praha. Sastoji se od sljedećih radnji (slika 4.11.):

- popunjavanje kalupa česticama praha
- primjena pritiska putem žiga
- rasterećenje povlačenjem žiga
- izbacivanje zelenoga komada.



Slika 4.11. - Postupak jednoosnoga kompaktiranja u kalupu [45]

Postupkom jednoosnoga kompaktiranja, kako i samo ime kaže, pritisak na čestice praha prenosi se pomoću žiga koji se pomiče samo po jednoj osi, tj. u vertikalnom smjeru, što stavlja ograničenja na proizvodnju određenih dijelova. Posljedica tečenja praha samo u jednom smjeru jest razlika u vrijednostima zelene gustoće dijelova različite debljine ako se kompaktiranje izvodi samo pomoću jednoga žiga. Kako bi se postigla jednolična gustoća dijelova različite debljine, neophodna je primjena dvostrukih žigova. Razlike u gustoći kompaktiranih dijelova mogu se smanjiti uporabom gornjega i donjega žiga. Gustoća kompaktiranih dijelova primjenom različitih žigova prikazana je na slici 4.12.



a) b) c) d)

Slika 4.12. - Gustoća kompaktiranih komada [26]

a) jedan donji žig b) dva donja žiga c) jedan gornji žig d) dva žiga; gornji i donji

Općenito, postupke kompaktiranja u kalupu može se podijeliti na postupke hladnog kompaktiranja i postupke toplog kompaktiranja.

4.5.1.1 Hladno kompaktiranje

Hladno kompaktiranje/prešanje najčešće je upotrebljavana metoda kompaktiranja. Tipične vrijednosti gustoće sirovca kompaktiranog dijela kreću se u rasponu od 75 do 85 % vrijednosti konačne gustoće [26]. Vrijednosti gustoće sirovca odnose se eksponencijalno na primijenjeno opterećenje. Kod niske vrijednosti gustoće mali porasti opterećenja uzrokovat će velik porast gustoće, dok kod visokog postotka gustoće veliki porast primijenjenog opterećenja uzrokuje malen porast gustoće. Primijenjeni pritisak ovisit će o obliku i kemiji čestica praha, veličini i razdiobi čestica te načinu podmazivanja. Prednosti postupka hladnog prešanja u krutom alatu jesu: kontrola dimenzija zahvaljujući dobro definiranim kalupima, visokim tlakovima prešanja, zatim visoka pouzdanost procesa kao posljedica mehanizacije i automatizacije procesa, kao i visoka razina proizvodnje. Nedostaci su ovi: ograničenje dimenzija ovisno o kapacitetu preše, ograničenja odnosa visina-promjer s obzirom na trenje stranica kalupa, problemi pucanja kompaktiranih komada prilikom vađenja iz kalupa te

ograničenja oblika kompaktiranih komada. Temperature praha i alata tijekom kompaktiranja iznose približno 150°C, a pritisci oko 700 MPa.

4.5.1.2 Toplo kompaktiranje

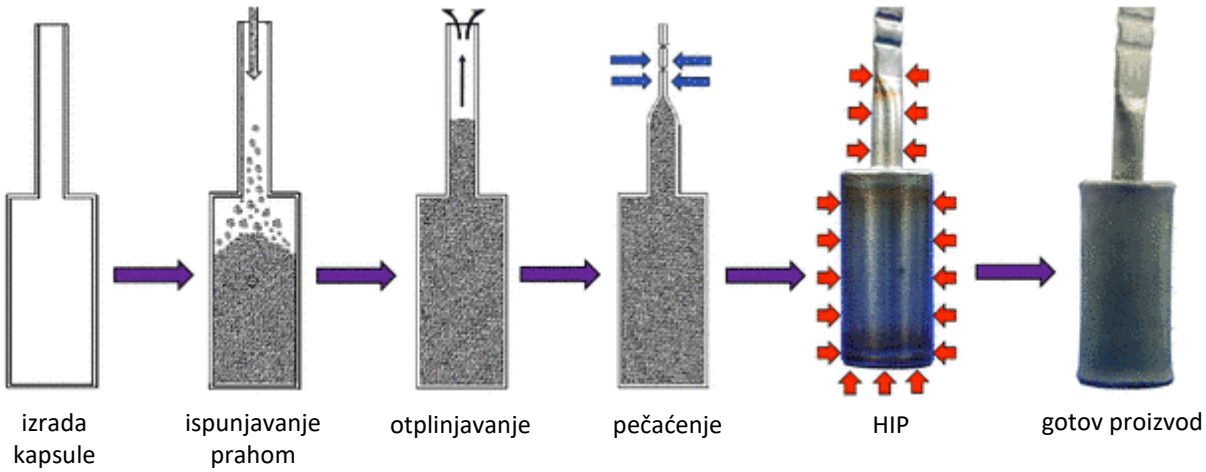
Toplo kompaktiranje/prešanje relativno je nov postupak kojim se postiže znatno poboljšanje mehaničkih i fizikalnih svojstava, kao i više vrijednosti gustoće kompaktiranih dijelova. Glavni je cilj postupka smanjenje zahtijevanog pritiska potrebnog za postizanje zadovoljavajuće gustoće. Vrijednosti postignutih gustoća nakon provedenog postupka mogu iznositi čak do 92% vrijednosti konačne gustoće, što omogućuje obradu sirovaca [26]. Pri toplom kompaktiranju prahu ili mješavini dodaje se plastifikator, polimer, koji će primjenom temperature omekšati ili se rastaliti pa će se na taj način smanjiti trenje između čestica praha, ali i čestica praha i stranica kalupa. Postupak zahtijeva strogu kontrolu temperature kako ne bi došlo do nejednoličnosti gotovog proizvoda kao posljedica pregrijavanja polimera. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu prah prevučen polimerom posjeduje bolju čvrstoću jer upravo hlađenje polimera pridonosi čvrstoći kompaktiranog komada.

4.5.2 Hladno izostatičko prešanje

Hladno izostatičko prešanje CIP (*engl. cold isostatic pressing*) jest postupak kompaktiranja praha primjenom pritiska jednolično iz svih smjerova. Tlak se primjenjuje kroz tekući medij, najčešće vodu ili ulje, pri sobnoj temperaturi. Pri postupku koristi se fleksibilna membrana kako bi se izolirao prah od tekućine koja se koristi kao medij za tlačenje. Tipični materijali koji se koriste za izradu kalupa jesu: lateks, neopren, uretan, polivinil klorid i drugi elastomeri [26]. Tijekom procesa zgušnjavanja kalup se pomiče zajedno s prahom, posljedica čega je smanjenje utjecaja trenja. Upravo zbog smanjenja utjecaja trenja postižu se jednoličnije gustoće u usporedbi s klasičnim kompaktiranjem u kalupu. Vrijednosti primijenjenog tlaka kreću se u rasponu od 100 do 400 MPa. Vrijeme primjene tlaka varira ovisno o materijalu i iznosi svega nekoliko minuta. Postupkom hladnoga izostatičkog prešanja postižu se gustoće u rasponu od 95 do 97% vrijednosti teoretske gustoće i poboljšanje mehaničkih svojstava. Daljnje povećanje gustoće može se postići toplim izostatičkim prešanjem.

4.5.3 Toplo izostatičko prešanje

Toplo izostatičko prešanje, HIP, postupak je primjene izostatičkog tlaka na komad pri povišenoj temperaturi u posebno konstruiranom spremniku. Tlak se primjenjuje pomoću inertnog plina iz svih smjerova jednako. Tijekom procesa najčešće upotrebljavan medij jest plin argona visoke gustoće, iako se koriste i helij i dušik. Pod navedenim uvjetima temperature i tlaka unutarnje pore i nepravilnosti raspadaju se i javlja se difuzijsko povezivanje na granicama zrna. Smatra se da prilikom HIP-procesa naprezanje uzrokovano tlakom pri određenoj temperaturi prelazi vrijednost vlačne čvrstoće materijala. Plastično tečenje javlja se na mikroskopskoj razini, što uzrokuje nastanak izoliranih pora koje se netom raspadaju, omogućujući pritom kontakt između dviju površina. Navedeno omogućuje povezivanje na mjestima dodira difuzijom atoma u oba smjera. Posljedica plastične deformacije praha jest eliminacija poroziteta i postizanje 100%-tne teoretske gustoće gotovoga komada. Povišena temperatura prilikom procesa kreće se u rasponu od 480°C za legure aluminija pa sve do 1700°C za prahove volframa [26]. Postupak se najviše primjenjuje za čelike i Ni-legure, koji se prešaju pri temperaturama između 1100 i 1205°C. Tlak se kreće u rasponu 20 - 300 MPa, dok najčešće upotrebljavani pritisci iznose 100 MPa. Postupak omogućuje zgušnjavanje u krutoj fazi, a sastoji se od nekoliko karakterističnih faza prikazanih na slici 4.13.

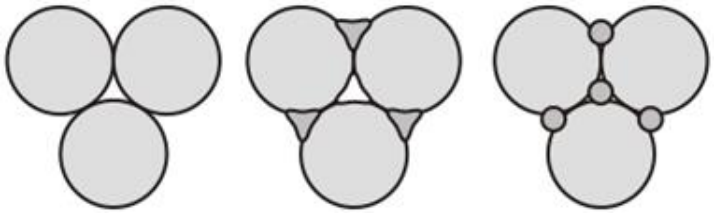


Slika 4.13. – Shematski prikaz karakterističnih faza HIP- postupka [46]

Na početku postupka izrađuje se kalup u koji se tijekom HIP-postupka zatvaraju čestice praha. Nakon što se ispuni prahom, kalup se otplinjava kako bi se otklonili nepostojani spojevi i pečati se. Spremnik se zatvara i uklanja se zaostali zrak koji je ostao u spremniku. U spremnik se pušta medij, tj. plin argona, a kompresor se koristi kako bi se postigao željeni tlak. Nakon toga pali se peć te se temperatura i tlak postavljaju na željene vrijednosti. Trajanje postupka

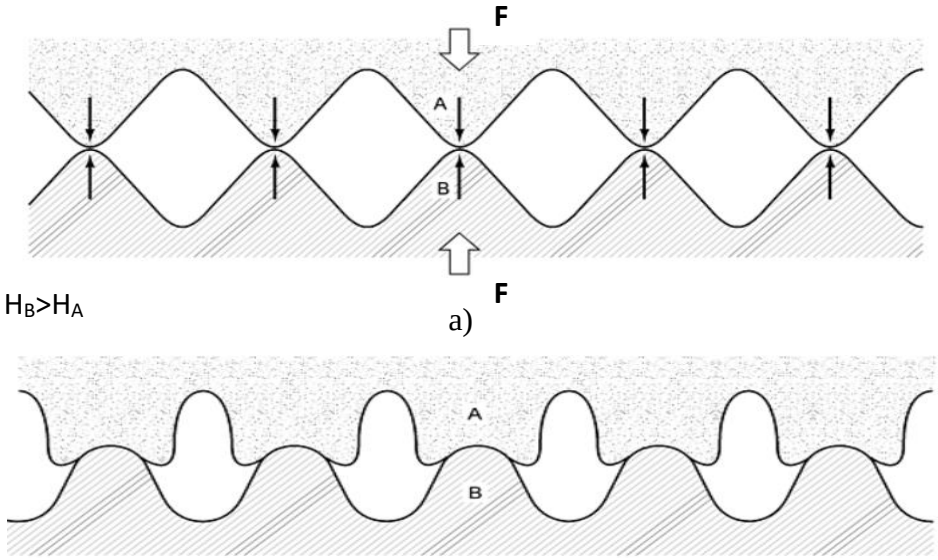
može iznositi do 6 sati, ovisno o materijalu i veličini radnog komada. Nakon završetka procesa peć se hladi, komora se otplinjava i gotovi se proizvodi vade iz peći [46].

Sferičan prah različite veličine čestica najčešće se koristi tijekom HIP-postupka. Postignuta gustoća kompaktiranja sferičnog praha bit će znatno bolja u usporedbi s česticama praha iregularnog oblika i/ili jednolične veličine zrna čestica. Međutim, čak i u slučaju idealne raspodjele čestica praha, ostat će praznina s obzirom na sfernu morfologiju praha, kao i mogućnost pojave šupljih čestica nastalih tijekom faze dobivanja. Konsolidacija praha i eliminacija pora tijekom HIP-postupka odvijaju se u tri faze prikazane na slici 4.14.



Slika 4.14. - Faze konsolidacije praha tijekom HIP-postupka [27]

Tijekom prve faze, faze konsolidacije, između čestica praha nema kohezije i čestice praha mogu se slobodno pomicati bez deformacija istih. Pomicanjem čestica praha dolazi do preraspodjele čestica i pojave makroskopskih deformacija. U trenutku kada se postigne određena gustoća, dolazi do stvaranja vrata na mjestima kontakta između čestica. U tom trenutku čestice praha počinju se povezivati, ali porozitet je još prisutan. Tijekom posljednje faze, faze konačnog zgušnjavanja, materijal je krut i sadrži izolirane pore povezane granicama zrna. Prisutne pore zatvaraju se strujanjem materije difuzijom i puzanjem. Difuzijsko povezivanje na granicama zrna ovisi o prijenosu atoma između dviju dodirnih površina. Komponente podvrgnute HIP-postupku deformiraju se na mikroskopskoj razini. Javlja se plastično tečenje uzduž linije povezivanja materijala različite tvrdoće. Nastanak pora posljedica je hrapavosti površine (slika 4.15.a). Pore nastale na prijelaznoj površini sferoidizirat će kao posljedica površinske energije, ovisno o nekompatibilnosti fizikalnih i mehaničkih svojstava materijala u dodiru (slika 4.15.b) [26,27].



b)

Slika 4.15. - Područje dodira materijala određene hrapavosti površine [26]

a) prije plastične deformacije b) nakon plastične deformacije

Karakteristike HIP- postupka prikazane su u tablici 4.4.

Tablica 4.4. -Karakteristike HIP- postupka [26]

Prednosti	Nedostaci
- postizanje teoretske gustoće, eliminacija poroziteta - mogućnost proizvodnje gotovih oblika - poboljšana mehanička svojstva - poboljšana tehnološka svojstva - produljen vijek trajanja proizvoda - homogena mikrostruktura male veličine zrna - izotropna fizikalna i mehanička svojstva - povećana iskoristivost materijala	- mali zarez na površini zbog konsolidacije hidrostatskim naprezanjem - visoki troškovi održavanja - visoki troškovi rada - poteškoće pri postizanju i održanju visokog tlaka i temperature istovremeno - ponekad se zahtijeva naknadna operacija obrade gotovog komada

4.5.3.1 Toplo izostatičko prešanje WC-Co tvrdih metala

Postupak toploga izostatičkog prešanja WC-Co tvrdih metala provodi se nakon već provedenog postupka sinteriranja u vakuumu. Tehnološke operacije koje prethode postupku jesu: mljevenje/miješanje, jednoosno kompaktiranje u kalupu ili hladno izostatičko prešanje, predsinteriranje i sinteriranje. Gotovi proizvodi smještaju se u peć za toplo izostatičko prešanje gdje se izostatički tlak u iznosu od 35 MPa primjenjuje na hladne dijelove [48]. Nakon toga dijelovi se zagrijavaju na temperature u rasponu 1360 - 1420°C, kada će se pojaviti tekuća faza i popuniti eventualno zaostale pore i šupljine. Optimalna temperatura postupka ovisit će o vrsti

i veličini polaznih prahova karbida, ali i o omjeru WC/Co. Primjena prahova karbida nano veličine zrna znatno snižava temperaturu i vrijeme sinteriranja. Pri maksimalnoj temperaturi sinteriranja doći će do povećanja tlaka na vrijednosti u rasponu 70 - 100 MPa. Toplo izostatičko prešanje WC-Co tvrdih metala kao primarni cilj ima eliminaciju poroziteta, posebno u slučajevima gdje porozitet negativno utječe na žilavost i glatkoću površine. Primarna svrha postupka zasniva se na činjenici da polirana površina skupih alata ne smije sadržavati pore ili rupice jer su one koncentratori naprezanja. Rezultat eliminacije poroziteta jest poboljšanje mehaničkih svojstava. HIP-postupak primjenjuje se ponajprije za ove tri karakteristične skupine tvrdih metala [48]:

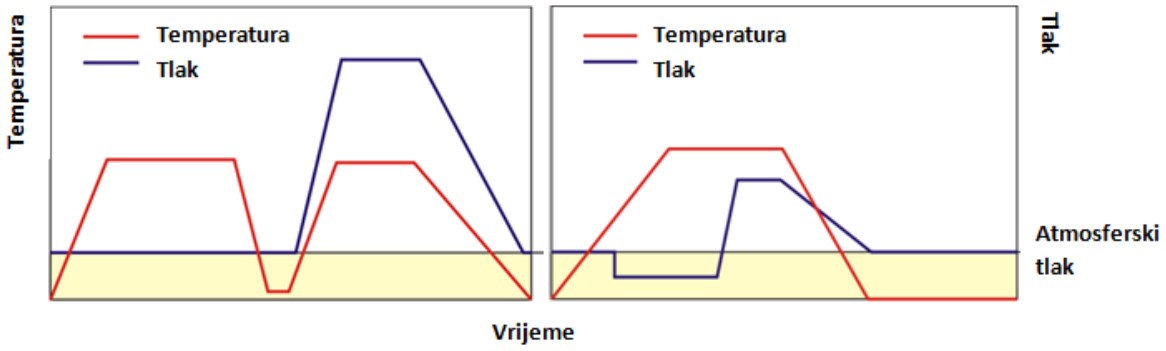
1. konvencionalni WC-6%Co koji se koriste za primjene u uvjetima visokog naprezanja, kao što su alati za bušenje, obradu kamena
2. tvrdi metali širokog raspona sastava za primjene gdje se zahtijeva vrhunska površinska obrada
3. tvrdi metali s visokim postotkom Co koji se primjenjuju za izradu većih dijelova gdje nije primijenjen postupak toplog prešanja.

4.5.4 Sinter HIP

Postupci pod nazivom sinter HIP omogućuju proizvodnju složenih oblika teoretske gustoće primjenom dviju tehnoloških operacija: postupka sinteriranja u tekućoj fazi, najčešće u vakuumu, i postupka toploga izostatičkog prešanja. Sinter HIP može se sastojati od različitih tehnoloških operacija, a najčešće su primjenjivane ove [27]:

- sinteriranje + HIP u različitim ciklusima, sinter+HIP
- sinteriranje + HIP u istom ciklusu, sinter/HIP
- hladno izostatičko prešanje, CIP + sinteriranje + HIP
- injekcijsko prešanje praha, PIM/sinteriranje + HIP.

Postupak sinter+HIP odvija se u različitim ciklusima (slika 4.16. a). Drugim riječima, operacija toploga izostatičkog prešanja primjenjuje se na već gotove, sinterirane dijelove. Prethodno sinterirani dijelovi naknadno se zagrijavaju u atmosferi inertnog plina kako bi se materijal matrice rastalio. Pritom se zahtijeva primjena visokih tlakova, u rasponu od 100 do 200 MPa, kako bi se postiglo zgušnjavanje. Oprema koja se primjenuje za sinter+HIP postupak sastoji se od peći za sinteriranje, najčešće vakuumskih, te preša za toplo izostatičko prešanje. Troškovi ovakvih postupaka izuzetno su visoki.



a) b)

Slika 4.16. - Dijagrami temperatura-tlak-vrijeme različitih sinter HIP-postupaka [27]
a) sinter + HIP b) sinter/HIP

Postupkom sinter/HIP konsolidacija praha odvija se u jednome kombiniranom ciklusu (slika 4.16.b). Takav postupak zahtijeva primjenu relativno niskog pritiska, u rasponu od 6 do 10 MPa, smanjujući pritom troškove rada. Dodatna primjena pritiska odvija se tijekom posljednje faze postupka sinteriranja. Postupak se odvija u jednoj peći, a sastoji se od tri faze unutar jednoga ciklusa:

- Prva faza - uklanjanje plastifikatora u vakuumu
- Druga faza - sinteriranje u vakuumu
- Treća faza - toplo izostatičko prešanje u atmosferi inertnog plina.

Kako se sve tri faze odvijaju tijekom jednoga ciklusa, lakše je kontrolirati sadržaj ugljika jer dijelovi ne dolaze u doticaj s kisikom između različitih ciklusa. Tijekom postupka struktura se kompaktira vrlo homogeno i ne dolazi do premještanja matrice, Co, u šupljine. Zgušnjavanje strukture i reorijentacija u slučaju sinter/HIP-a učinkovitija je. Iz navedenoga razloga konačne karakteristike gotovih proizvoda bolje su u usporedbi s klasičnim HIP-om.

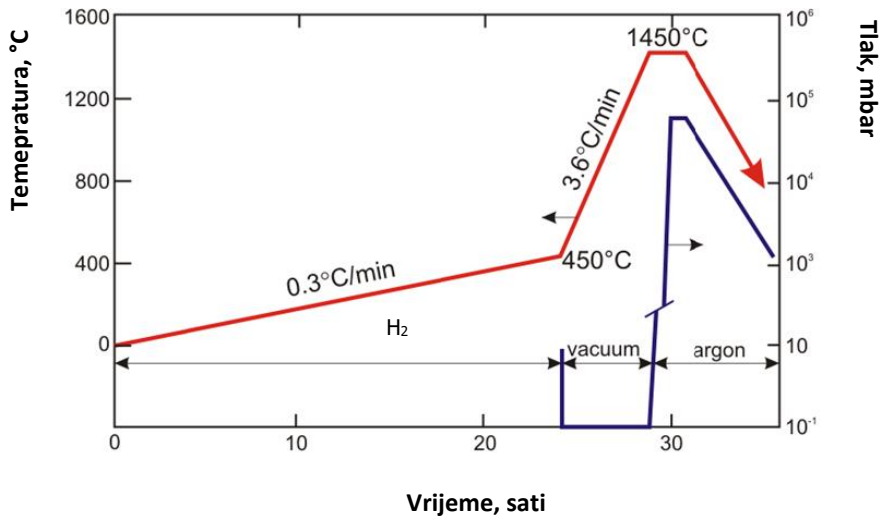
Postupkom sinter HIP-a uklanjaju se nedostaci klasičnog HIP-postupka pa se omogućuje proizvodnja složenih dijelova, gotovog oblika teoretske gustoće. Znatno se smanjuju troškovi, kao posljedica primjene višestruko nižih tlakova, ali i uklanjanje zasebnog ciklusa sinteriranja. Glavni troškovi koji se javljaju tijekom HIP-postupka odnose se na poteškoće pri postizanju i održavanju visokog tlaka i temperature istovremeno. Višestruko smanjenje iznosa primijenjenog tlaka tijekom sinter HIP- postupka smanjuje potrošnju plina za gotovo 90 %, te vode za hlađenje i struje [26]. Također, znatno se smanjuju troškovi opreme - troškovi konstrukcije i troškovi održavanja. Troškovi konstrukcije ponajprije se odnose na konstrukciju vruće zone (*engl. hot zone*). Višestruke zone grijanja omogućuju različito balansiranje ulaznih napajanja pod tlakom i vakuumom, kompenzirajući razlike toka topline u

različitim fazama. Osnova za kvalitetu gotovih dijelova upravo je ujednačenost temperature u vrućoj zoni pod vakuumom i tlakom.

Postupak se primjenjuje za različite materijale: tvrdi metali, kompoziti ($MoSi_2$+Al_2O_3), alatni i nehrđajući čelici, strukturna keramika Si_3N_4.

4.5.4.1 Sinter/HIP WC-Co tvrdih metala

Postupkom sinter/HIP eliminiraju se nedostaci klasičnog HIP-postupka te postižu superiorna svojstva WC-Co tvrdog metala u odnosu na ostale postupke konsolidacije. Postupak predstavlja vrhunac konsolidacije WC/Co tvrdih metala u svijetu. Sinter/HIP, kako je prethodno opisano, odvija se u jednom ciklusu, unutar kojeg se odvijaju tri karakteristične operacije: uklanjanje plastifikatora u vakuumu, sinteriranje u vakuumu i toplo izostatičko prešanje. Karakterističan dijagram sinter/HIP- postupka WC-Co tvrdih metala prikazan je na slici 4.17.



Slika 4.17. - Karakterističan dijagram sinter/HIP- postupka WC-Co tvrdih metala [27]

Karakteristike WC-Co tvrdih metala dobivenih sinter/HIP-postupkom u odnosu na svojstva tvrdih metala dobivenih sinteriranjem u vakuumu prikazana su u tablici 4.5.

Tablica 4.5. - Karakteristike tvrdih metala dobivenih sinter/HIP- postupkom u odnosu na svojstva tvrdih metala dobivenih sinteriranjem u vakuumu, VS [26]

Svojstvo	Karakteristika
Gustoća	Povećana gustoća u odnosu na VS, lagani porast u odnosu na VS+HIP, porast gustoće smanjuje se s porastom sadržaja Co
Tvrdoća	Malo povećanje tvrdoće kod tvrdih metala s niskim % Co i male veličine zrna
Prekidna čvrstoća	Porast prekidne čvrstoće, posebice kod tvrdih metala s malim % Co
Koercitivna sila	Smanjenje vrijednosti koercitivne sile u odnosu na VS i VS+HIP
Žilavost	Povećanje lomne žilavosti u odnosu na vakuumsko VS

4.6 Sinteriranje

Sinteriranje je najznačajnija tehnološka operacija postupka metalurgije praha. Može se definirati kao postupak konsolidacije praha ili sirovca željenog sastava pod kontroliranim uvjetima temperature i vremena. Sinteriranje se definira kao toplinska obrada praha ili kompaktiranog komada na temperaturi nižoj od temperature taljenja glavnog konstituenta u svrhu povezivanja čestica i poboljšanja čvrstoće. Čestice praha povezuju se zagrijavanjem na dovoljno visoku temperaturu, pri čemu dolazi do ubrzanih difuzijskih procesa između atoma čestica praha, njihova međusobnog povezivanja te, u konačnici, nastanka čvrstoga komada. Najčešće se provodi pri temperaturama u rasponu od 0,7 do 0,9 T_t, gdje je temperatura taljenja glavnog konstituenta metala ili legure [38]. Tijekom postupka sinteriranja prethodno kompaktirani komad zagrijava se u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi kao što je argon ili vodik. Nekoliko promjena događa se tijekom postupka sinteriranja: skupljanje, zgušnjavanje, nastanak krute otopine i nastanak konačne mikrostrukture [38]. U većini slučajeva postupak sinteriranja imat će za posljedicu eliminaciju poroziteta, postizanje gotovo teoretske gustoće i željenih svojstava. Postoji cijeli niz različitih metoda sinteriranja. Procjenjuje se da je više od 70 % sinteriranih proizvoda dobiveno postupkom sinteriranja u tekućoj fazi, i to zbog prednosti kao što su niski troškovi proizvodnje i produktivnost [26]. Mnogo čimbenika utječe na konačna svojstva gotovog proizvoda, a najznačajniji su ovi:

- atmosfera sinteriranja
- temperatura i vrijeme sinteriranja
- brzina zagrijavanja i hlađenja
- nečistoće.

4.6.1 Sinteriranje u krutom stanju

Sinteriranje u krutom stanju (*engl. solid state sintering*) javlja se u mnogim binarnim sustavima prethodno pripremljenim za postupak sinteriranja u tekućoj fazi - neposredno prije nastanka tekuće faze. Postupak karakterizira jaka difuzija u krutom stanju koja daje svoj doprinos sveukupnom postupku zgušnjavanja. Kod pojedinih sustava mješavina materijala više od polovice zgušnjavanja odvija se upravo u krutom stanju, a kod, primjerice, W-Ni-Fe legura više od 95% ukupnog zgušnjavanja [26]. Relativan doprinos zgušnjavanja u krutom stanju ukupnom zgušnjavanju povećava se s povećanjem topivosti osnovice u aditivima, povećanjem homogenosti aditiva, smanjenjem brzine zagrijavanja i smanjenjem veličine čestica praha.

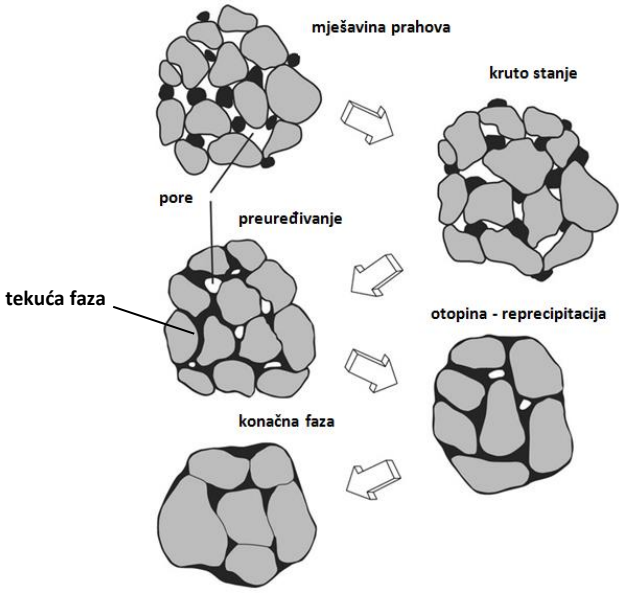
4.6.2 Sinteriranje u tekućoj fazi

Sinteriranje u tekućoj fazi (*engl. liquid phase sintering*) najraširenij je postupak sinteriranja zbog svojih osnovnih karakteristika - brzog sinteriranja kao posljedice ubrzane difuzije atoma u prisutnosti tekuće faze, odgovorne za prijenos materijala, te potpunog zgušnjavanja bez uporabe vanjskog pritiska. Kako je navedeno, karakteristika sinteriranja u tekućoj fazi jest nastanak tekuće faze koja omogućava veće brzine zgušnjavanja i snižava temperature sinteriranja. Poznata su dva oblika sinteriranja u tekućoj fazi [26]:

- Tekuća faza nastaje zagrijavanjem mješavine prahova i prisutna je tijekom cijeloga visoko temperaturnog dijela postupka sinteriranja, a primjenjuje se za W-Ni-Fe i WC-Co sustave.
- Tekuća faza nastaje djelomičnim taljenjem prelegiranih prahova zagrijavanjem iznad solidus temperature, a primjenjuje se uglavnom kod alatnih čelika, nehrđajućih čelika i superlegura.

Zgušnjavanje tijekom sinteriranja u tekućoj fazi odvija se u tri faze (slika 4.18.) [26]:

- preuređivanje
- otopina - reprecipitacija
- konačna faza.



Slika 4.18. - Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u tekućoj fazi [30]

Prva faza zgušnjavanja nakon nastanka tekuće faze jest preuređivanje (*engl. rearrangement*). Razlikujemo primarno i sekundarno preuređivanje. Primarno preuređivanje jest posljedica djelovanja kapilarnih sila koje na početku formiranja tekuće faze odvlače tekuću fazu u pore i vrat između čestica praha. Kapilarne sile također će izvršiti jaku privlačnu silu na čestice, a to će rezultirati brzim skupljanjem, stezanjem. Sekundarno preuređivanje posljedica je djelovanja tekuće faze. Daljnje zgušnjavanje javlja se kao posljedica redistribucije malih čestica među velikima. Eliminacija pora javlja se kao posljedica viskoznog strujanja tijekom ove faze. Brzina zgušnjavanja, kao posljedica preuređivanja, ovisi o pokretljivosti krutih čestica i na nju utječe mnogo čimbenika: hrapavost površine, veličina, oblik i distribucija čestica praha, kao i čvrste veze između čestica nastalih tijekom kompaktiranja. Stupanj zgušnjavanja tijekom ove faze ovisi o količini taline, veličini čestica i topivosti krutine u talini [26, 30].

Faza otopina - reprecipitacija javlja se paralelno s preuređivanjem, no postaje dominantna tijekom druge faze sinteriranja. U većini sustava nedovoljno je tekuće faze kako bi se popunile sve pore prilikom faze preuređivanja. Dodatno zgušnjavanje ostvaruje se prijenosom mase ili reprecipitacijom otopine, tijekom koje dolazi do promjene oblika čestica praha i distribucije veličine čestica, a to u konačnici rezultira većim gustoćama. Zrna mijenjaju oblik, bolje se slažu i tako omogućuju tekućoj fazi da popuni preostale pore. Zgušnjavanje se javlja kao posljedica približavanja zrna. Posljedica zgušnjavanja i eliminacije pora jest smanjenje energije koja povećava specifičnu površinu između krute faze i taline. Prilikom ove

faze dolazi do rasta zrna kao posljedice otapanja malih zrna i reprecipitacije u veća. Navedena pojava naziva se Ostwaldov efekt ili srašćivanje zrna [26,30].

Konačnu fazu sinteriranja karakterizira vrlo sporo zgušnjavanje kao posljedica formiranja krute strukture. Tijekom ove faze nastavlja se daljnje preuređivanje. Zaostale se pore povećavaju ako se u njima nalazi zaostali zrak. Naime, ako se zaostali zrak ne može rastvoriti u materijalu, tlak zraka unutar pora onemogućuje zgušnjavanje. U slučaju da je zrak rastvorljiv u matrici, velike pore rastu na račun malih pora mehanizmom srašćivanja [26]. Osim promjena pora, tijekom posljednje faze javlja se i sinteriranje u krutom stanju difuzijom kao posljedica kontakta između zrna. Karakteristike postupka sinteriranja u tekućoj fazi prikazane su u tablici 4.6.

Tablica 4.6. - Karakteristike postupka sinteriranja u tekućoj fazi [26], [30], [36]

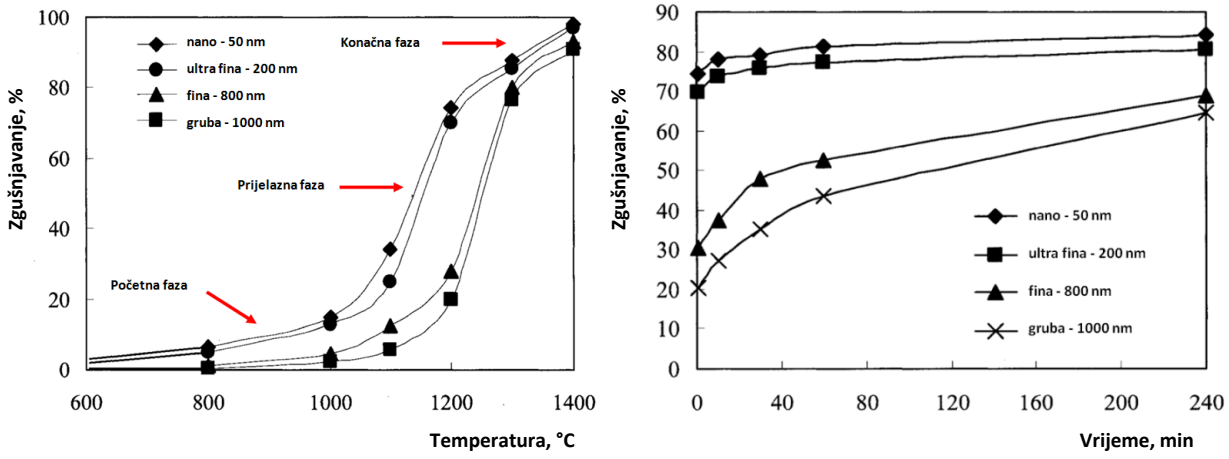
Prednosti	***Nedostaci***
- poboljšana kinetika kao posljedica nastanka tekuće faze - niže temperature sinteriranja kao posljedica aditiva niže temperature tališta od osnovnog materijala i inhibitora rasta zrna - brže zgušnjavanje kao posljedica kapilarne privlačnosti - brža atomska difuzija u usporedbi sa sinteriranjem u krutoj fazi - smanjenje trenja između čestica praha dovodi do brže reorganizacije čestica - tekuća faza rezultira boljim tečenjem i slaganjem čestica	- ubrzano gibanje može dovesti do rasta zrna - visoko temperaturna svojstva sinteriranog materijala snižavaju se zbog tekuće faze na granicama zrna - mogućnost segregacije granica zrna može dovesti do pogoršanja svojstva puzanja - teža kontrola mikrostrukture kao posljedica rasta zrna - stezanje je također više, iako može izostati tijekom postupka sinteriranja - stroga kontrola postupka

4.6.3 Sinteriranje WC-Co tvrdih metala

Sinteriranje u tekućoj fazi najčešće je primijenjen postupak za konsolidaciju konvencionalnih WC-Co prahova pa je to jedna od metoda koja se koristi i za konsolidaciju nano WC-Co prahova. Sirovac se zagrijava u pećima za sinteriranje na temperature iznad pseudobinarnog WC-Co eutektika, gdje se javlja tekuća faza. Tijekom postupka sinteriranja istovremeno se odvijaju tri procesa: zgušnjavanje, rast zrna i rast pora [49].

Zgušnjavanje počinje još u krutom stanju prije nastanka eutektika, a ovisi o veličini čestica polaznih prahova. Smatra se da se više od polovice zgušnjavanja WC-Co tvrdih metala odvija na temperaturama ispod eutektičke, u krutom stanju. Posljedica sinteriranja u krutom stanju jest znatno stezanje WC-Co tvrdih metala, zabilježeno u temperaturnom intervalu od

800 do 1250 °C [30]. Kod klasičnih tvrdih metala stezanje u rasponu 65 - 85 % ostvaruje se u krutom stanju, dok se u slučaju ultra finih i nano tvrdih metala može ostvariti čak do 90 % ukupnog stezanja [36]. Zgušnjavanje tvrdih metala sastava WC-10Co različitih veličina polaznih prahova tijekom kontinuiranog zagrijavanja i izotermičkog držanja na 1200 °C prikazano je na slici 4.19.



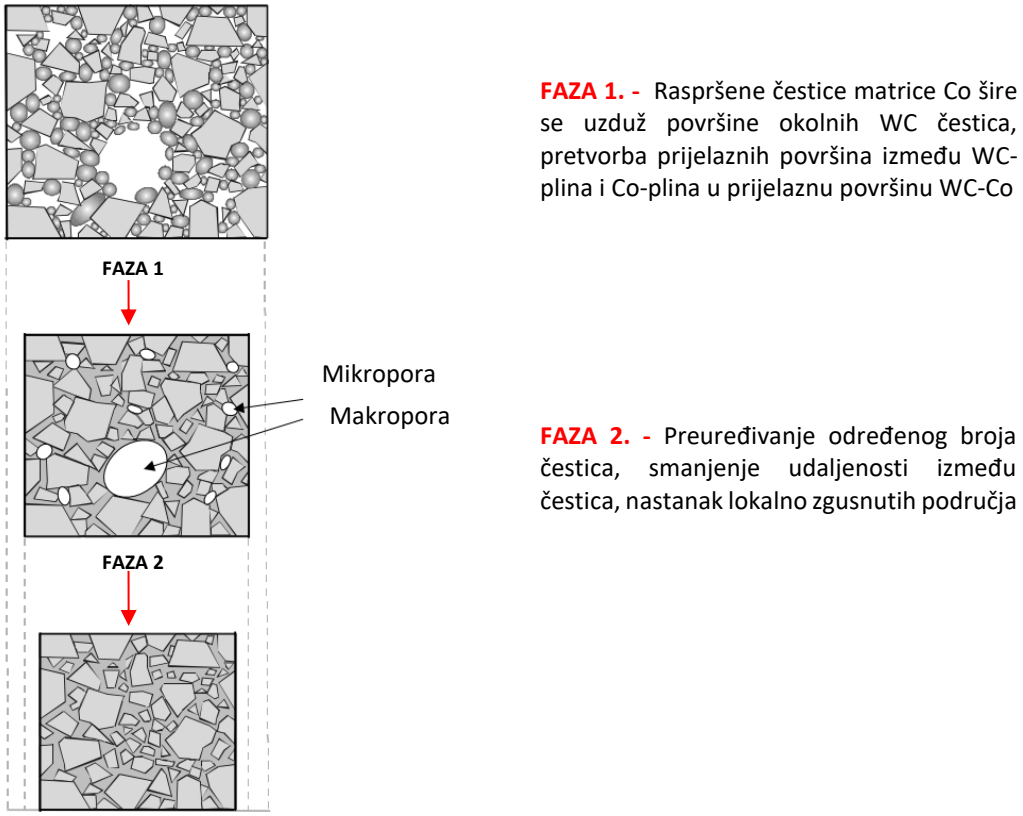
a) b)

Slika 4.19. - Zgušnjavanje WC-10%Co tvrdih metala različitih veličina polaznih prahova [47]
a) zgušnjavanje u ovisnosti o temperaturi za različite skupine tvrdih metala
b) zgušnjavanje u ovisnosti o vremenu za različite skupine tvrdih metala

Vidljivo je da se otprilike 90 % zgušnjavanja ultra finih i nano tvrdih metala ostvaruje u krutom stanju. Najznačajnija razlika između polaznih prahova do 200 nm i onih većih vidljiva je u prijelaznoj fazi zgušnjavanja, odnosno pri temperaturama 1200 °C gdje je zabilježen značajan temperaturni pomak smanjenjem veličine polaznih prahova. Na slici 4.19. b) vidljivo je da zgušnjavanje više ovisi o temperaturi nego o vremenu sinteriranja. Drugim riječima, zgušnjavanje je toplinski aktiviran proces i kada započinje, odvija se vrlo brzo. 90% zgušnjavanja nanoprahova odvija se u krutom stanju za vrlo kratak vremenski interval i raspon temperature, iako su tvrdi metali tipični sustavi sinteriranja u tekućoj fazi [47].

Tijekom sinteriranja u krutom stanju odvija se površinska difuzija između čestica WC i Co kao posljedica privlačnih površinskih sila. Sinteriranje u krutom stanju rezultat je pretvorbe prijelaznih površina između WC-plina i Co-plina u prijelaznu površinu WC/Co, pri čemu dolazi do smanjenja međupovršinske energije. Intenzitet sinteriranja u krutom stanju raste smanjenjem zrna karbida i povećanjem međupovršinske energije. Tijekom ove faze odvija se otplinjavanje plastifikatora. Kemijske reakcije između plinovite faze u atmosferi peći

i kisika utječe na postupak sinteriranja u krutom stanju. Tijekom rane faze zagrijavanja dolazi od raspadanja plastifikatora na plinove, kao što su: CO, CO_2 i H_2O i CH_4, što može uzrokovati oksidaciju tvrdog metala [30]. U slučaju WC-Co karbida s dodatkom elemenata, kao što su Ti, Ta i Nd koji su skloniji oksidaciji, kisik se jače veže te se poslije reducira s ugljikom, a potrebna je veća količina ugljika za njegovu redukciju. U ovoj fazi u kompaktiranom su komadu još uvijek prisutne otvorene pore koje smanjuju stupanj kisika. Tijekom ove faze poželjno je smanjiti sadržaj kisika kako pri višim temperaturama ne bi došlo do zaostalog CO u porama. Sinteriranje u krutom stanju odvija se u dvije faze kako je prikazano na slici 4.20.



Slika 4.20. - Faze postupka sinteriranja u krutom stanju WC-Co tvrdih metala [36]

Faza 1. odvija se pri nižim temperaturama. Tijekom prve faze raspršene čestice matrice Co ponašaju se kao viskozna masa koja se širi uzduž površine okolnih WC čestica, vlažeći pritom WC čestice, a to u konačnici rezultira nastankom krute otopine [36].

Faza 2. manje ovisi o parametrima sinteriranja, a većim dijelom o veličini čestica karbida. Započinje pri višim temperaturama, a tijekom druge faze dolazi do preuređivanja određenog broja čestica. Mikroskopske sile uzrokuju preuređivanje čestica WC i smanjenje udaljenosti između susjednih, te je posljedica toga stezanje kompaktiranog komada [36]. Preuređivanjem dolazi do nastanka lokalno zgusnutih područja. Područja potpune gustoće nastaju paralelno s nastankom mikropora i pora. Bilo kakva nehomogenost distribucije matrice

Co, razlike u gustoći sirovca, površini čestica WC i veličini zrna uzrokovat će lokalne razlike u gustoći te nastanak mikropora i makropora. Mikropore vrlo su često rezultat nehomogenosti mješavine, dok su makropore najčešće posljedica loše granulacije ili neprikladno odabranih pritisaka tijekom postupka kompaktiranja.

Preostalo zgušnjavanje u tekućoj fazi odvija se u tri prethodno opisane faze: preuređivanje, otopina - reprecipitacija i konačna faza sinteriranja. U prvoj fazi, fazi preuređivanja, već se postižu visoke vrijednosti gustoće. Određeno zgušnjavanje odvija se prije nastanka tekuće faze kao posljedica vrlo dobre topivosti WC u matrici Co. Protok Co između zrna karbida javlja se ispod eutektičke temperature, posljedica čega je smanjenje slobodne površinske energije. Prema literaturnim izvorima Meredith i Milner otkrili su da je brzo zgušnjavanje čestica karbida posljedica ubrzane međupovršinske difuzije nastale u blizini granica zrna [36]. Granice zrna prvo se javljaju u područjima bogatim Co oko čestica Co, a to uzrokuje lokalnu zgušnjavanje i stvaranje aglomerata čestica karbida. Nakupine čestica karbida ovisit će o veličini i distribuciji Co u mješavini [30]. Postupak mljevenja znatno utječe na početni stadij sinteriranja. Postupkom kugličnog mljevenja osigurava se tanko prevlačenje WC zrna česticama Co. Nakon početne faze stvaranja nakupina daljnje se zgušnjavanje odvija popunjavanjem praznina matricom Co. Nakon nastanka tekuće faze daljnji nastanak i širenje čestica brzi su - kao posljedica površinske energije. U trenutku kada dođe do kontakta taline i granice WC zrna razvija se snažna kapilarna sila koja će uzrokovati mehanizam preuređivanja.

Drugu fazu, otopina - reprecipitacija, karakterizira rast zrna mehanizmom srašćivanja. Srašćivanje se obično javlja u vrlo ranom stadiju postupka sinteriranja, unutar 10 minuta, prije i nakon nastanka djelomično tekuće faze zagrijavanjem na temperaturu sinteriranja [37]. Tijekom mehanizma srašćivanja zrna podešavaju relativnu orijentaciju okretanjem. Dva ili više zrna postaju jedno kad su im orijentacije jednake i kada se granica zrna pomiče kroz jedno od zrna koje srašćuje [37]. Ovaj je proces izraženiji što je početno zrno manje, tj. finije.

Konačna faza sinteriranja je nastavak faze otopina - reprecipitacija. U slučaju WC-Co tvrdih metala potpuno zgušnjavanje postiže se tijekom prvih dviju faza i daljnje držanje na temperaturi sinteriranja neće dovesti do daljnjega zgušnjavanja, nego do nepoželjnih promjena mikrostrukture. Predugo držanje na temperaturi sinteriranja dovest će do mikrostrukturnih defekata gotovog proizvoda, kao što je abnormalan rast i oblik zrna, te distribucije čestica karbida i veziva, pa će to utjecati na mehanička svojstva - tvrdoću, otpornost trošenju, lomnu žilavost i duktilnost, ali i na magnetna svojstva.

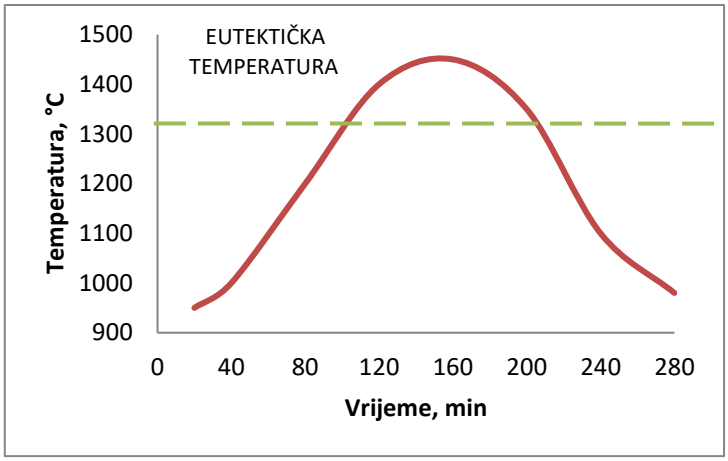
Sinteriranje vrlo često uzrokuje rast zrna pa je jedan od glavnih zadataka zadržavanje, tj. kontrola rasta veličine zrna tijekom postupka sinteriranja. Izazov prilikom sinteriranja nanočestica karbida jest zadržavanje nano ili ultra fine veličine zrna s obzirom na veliku prijelaznu površinu između čestica WC i tekuće faze Co. Vrijeme postupka sinteriranja također utječe na rast zrna, kako je prethodno već objašnjeno u tekstu. Zgušnjavanje nano strukturiranih WC-Co prahova može se realizirati u rasponu od 5 od 15 minuta ako su dodatni inhibitori rasta zrna [37]. Zrna rastu izuzetno brzo tijekom prvih nekoliko minuta na temperaturi sinteriranja, stoga je bitno da je vrijeme držanja na temperaturi sinteriranja što kraće.

Najčešće primjenjivane metode sinteriranja WC-Co tvrdih metala jesu:

- sinteriranje u atmosferi vodika
- sinteriranje u vakuumu.

4.6.3.1 Sinteriranje u atmosferi vodika

Sinteriranje u atmosferi vodika je postupak sinteriranja u tekućoj fazi, gdje se kao atmosfera u peći za sinteriranje koristi vodik. Vodik pri atmosferskom tlaku stvara reducirajuću okolinu omogućujući pritom ispravan potencijal za reakcije oksidacije i cementiranja kako bi održala termodinamička ravnoteža tvrdih metala. Pri konvencionalnom sinteriranju sadržaj ugljika praha WC prilagođen je teoretskoj vrijednosti pa je tako, primjerice, tvrdi metal sastava 94WC-6Co početnog sadržaja ugljika približno 5,7 do 5,8 % mase, a izlazi iz peći s vrijednosti 5,74±0,04 % [26]. Kontrola atmosfere moguća je za WC-Co tvrde metale, ali je u slučaju WC-Co karbida s dodatkom TiC, TaC ili NbC potencijal oksidacije previsok i za njih se preporuča sinteriranje u vakuumu. Većina peći za sinteriranje u atmosferi vodika ima relativno visok potencijal za oksidaciju zbog propuštanja zraka, ali i reakciju dijelova od kojih su peći napravljene, npr. keramički dijelovi. Postupak predsinteriranja prethodi postupku sinteriranja u atmosferi vodika pri temperaturama u rasponu od 500 do 800 °C kako bi se uklonio plastifikator i spriječila kontaminacija spojevima parne faze nastalim iz lubrikanata. Temperaturni je ciklus tijekom postupaka kontinuiran i prikazan je na slici 4.21.



Slika 4.21. - Karakterističan ciklus vrijeme - temperatura sinteriranja u atmosferi vodika WC-Co tvrdih metala [26]

Brzina zagrijavanja do 1350 °C iznosi približno 6 °C/min [26]. Nakon postizanja temperature iznad eutektičke, određeno se vrijeme provodi u visoko temperaturnoj zoni. Ciklus zagrijavanja određen je konstrukcijom vruće zone i odnosom temperature i vremena potrebnog za postizanje željene mikrostrukture.

Neposredno prije ulaska u peć sirovci se smještaju u grafitne lađice i prekrivaju prahom aluminij oksida Al_2O_3, glinicom. Takav način smještanja ima višestruku ulogu:

- stvara atmosferu oko sirovca
- omogućava smještanje više komada u lađicu
- razdvaja svaki pojedini sirovac.

Jedan od nedostataka smještanja sirovca u grafitne lađice upravo je mogućnost skupljanja ugljika iz mješavine aluminij oksida – grafita. Tvrdi metal stvara sloj koji sadrži difundirani ugljik ili aluminij. Tijekom sinteriranja u atmosferi vodika u visoko temperaturnoj zoni doći će do raspadanja glinice Al_2O_3 sukladno kemijskoj reakciji [30]:

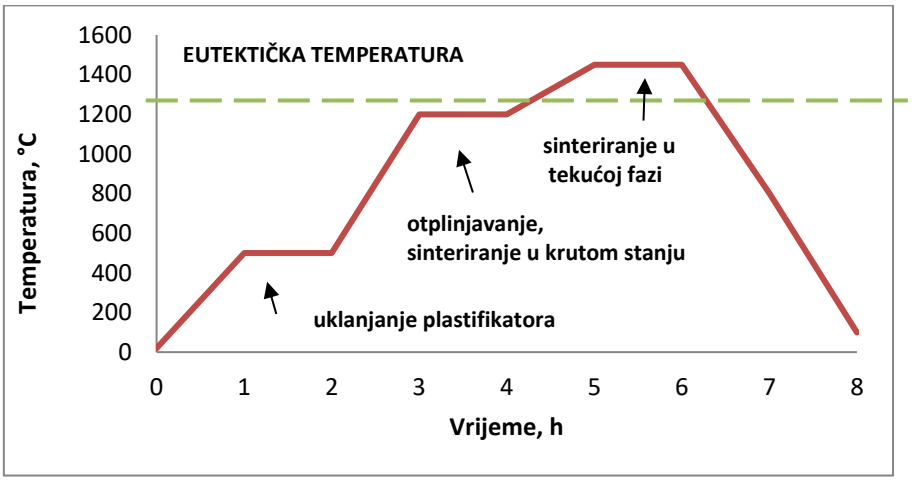
$$Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 1\frac{1}{2}O_2 \tag{4.2.}$$

Produkti kemijske reakcije jesu aluminij i kisik, čime se postiže relativno visoka reaktivnost aluminija. Difuzijom putem parne faze Al dolazi do tvrdog metala gdje se otapa u talini Co. Kroz oksidaciju aluminija u matrici Co tijekom procesa hlađenja dolazi do nastanka glinice na površini tvrdog metala. Tijekom sinteriranja atmosfera peći uzima ugljik iz sirovca kako bi nastao CH_4. Posljedica toga može biti nedostatak ugljika koji će rezultirati nastankom η-faze. Kako bi se spriječila takva pojava, jednaka količina CH_4 propušta se s vodikom ili se dodaje određena količina ugljika kako bi se kompenzirao gubitak [30].

4.6.3.2 Sinteriranje u vakuumu

Sinteriranje u vakuumu je postupak sinteriranja u tekućoj fazi gdje se kao atmosfera koristi vakuum ili vrlo niski tlakovi, raspona 1,3 - 133 Pa. Najčešće je primijenjena metoda sinteriranja WC-Co karbida u industrijske svrhe. Upravo zbog primjene niskih tlakova omogućena je kontrola sastava gotovog proizvoda jer je razmjena ugljika i kisika između sinteriranog komada i atmosfere vrlo niska. Glavi čimbenik kontrole sastava gotovog proizvoda jest kemijski sastav polaznog praha karbida - sadržaj ugljika i kisika, a ne brzina reakcija s atmosferom. Temperaturni ciklus tijekom postupka nije kontinuiran, nego se može podijeliti u tri faze, a prikazan je na slici 4.22. Karakteriziraju ga tri temperaturna zadržavanja, faze:

- Prvo - oko 500 °C, kod kojeg dolazi do uklanjanja plastifikatora
- Drugo - oko 1200 °C, kod kojeg dolazi do otplinjavanja i djelomičnog zgušnjavanja postupkom sinteriranja u krutom stanju
- Treći - nešto iznad eutektičke temperature, u rasponu 1350-1500 °C, kod kojeg dolazi do sinteriranja u tekućoj fazi (vidi sliku 4.2.).



Slika 4.22. - Karakterističan ciklus vrijeme - temperatura sinteriranja u vakuumu WC-Co tvrdih metala

Tijekom postupka zahtijeva se mala brzina zagrijavanja, nakon koje slijedi zadržavanje na određenoj temperaturi kako bi se postigla optimalna svojstva gotovog proizvoda, posebice u slučaju WC-Co karbida s dodatkom TiC, TaC ili NbC. Ako je brzina zagrijavanja previsoka, doći će do zadržavanja plinova u strukturi pa će to rezultirati nastankom pora. Sporim zagrijavanjem plin CO, nastao kao produkt reakcije kisika i ugljika, imat će dovoljno vremena kako bi izašao iz otvorenih pora.

Cijeli je niz prednosti vakuumskog sinteriranja u odnosu na sinteriranje u atmosferi vodika [26,30]:

- manji potencijal oksidacije
- bolja fleksibilnost i kontrola temperaturnog ciklusa
- niži troškovi rada
- serijski postupak
- bolja kvaliteta tvrdog metala
- eliminacija efekta kože.

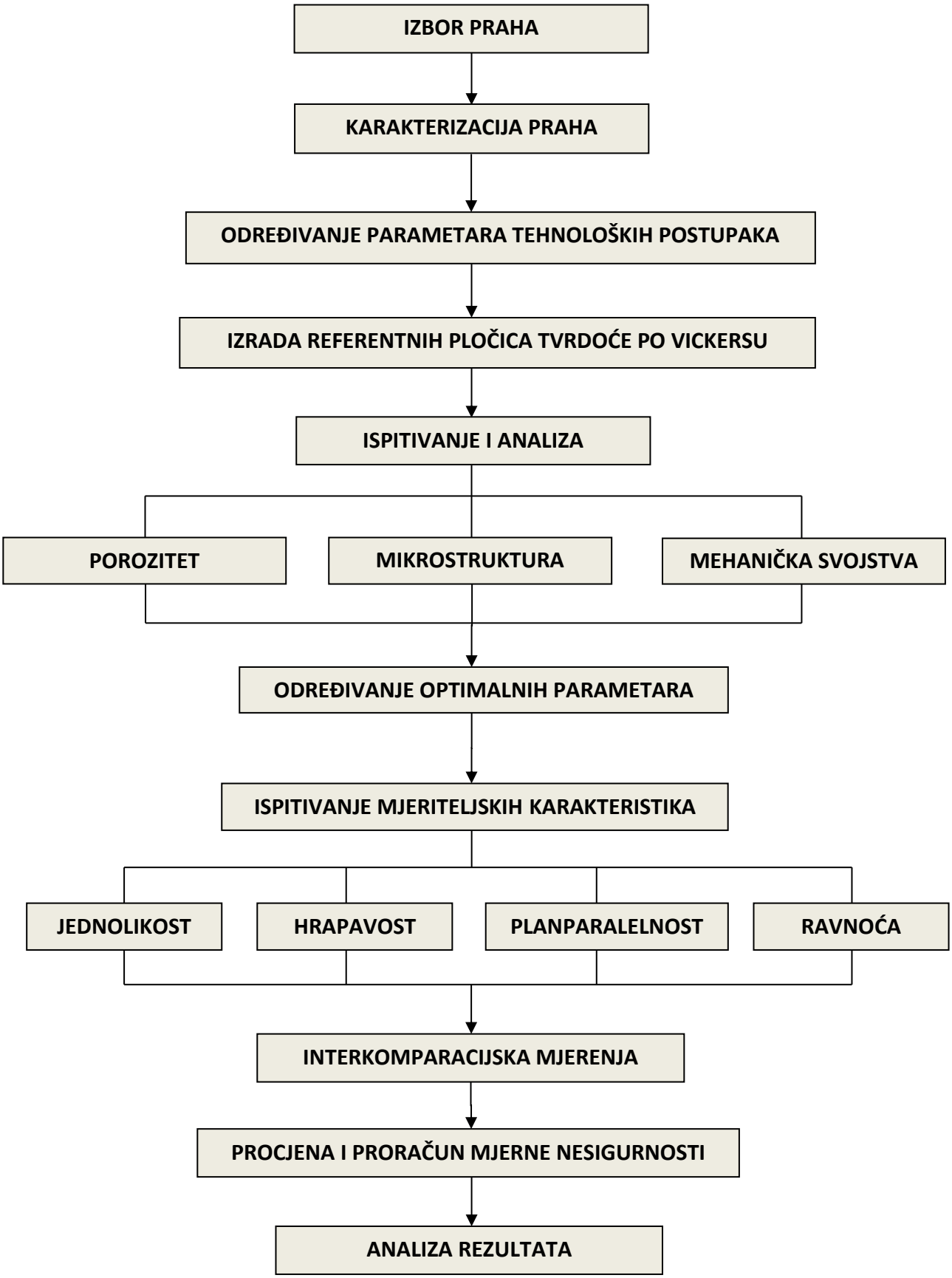
Sinteriranje u vakuumu koristi se u proizvodnji reznih alata, zbog toga što je jedna od prednosti postupka postizanje površine i reznih rubova bolje kvalitete. Stupanj poroziteta niži je jer je kisik u potpunosti uklonjen. Tijekom sinteriranja zaostali kisik reagira s ugljikom iz karbida i tvori CO, tako da tvrdi metal može imati manjak ugljika pa će to rezultirati nastankom η-faze. Vrlo se često polaznom prahu dodaje ugljik u obliku čađe kako bi se kompenzirao gubitak C.

5 EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio doktorskoga rada prethodno je opisan u uvodu, a sastoji se od:

- Izbor i karakterizacija praha
- Izrada referentnih pločica tvrdoće po Vickersu
- Ispitivanje i analiza referentnih pločica tvrdoće po Vickersu
- Ispitivanje mjeriteljskih karakteristika i interkomparacijska mjerenja
- Procjena i proračun mjerne nesigurnosti umjeravanja referentnih pločica tvrdoće po Vickersu
- Analiza provedenih ispitivanja, obrada rezultata i donošenje zaključka.

Hodogram eksperimentalnog dijela doktorskoga rada prikazan je na slici 5.1.



Slika 5.1. - Hodogram eksperimentalnog dijela doktorskoga rada

5.1 Izbor i karakterizacija praha

5.1.1 Izbor polaznih prahova

Izbor materijala karbida i matrice prvi je i vrlo bitan korak u postupku razvoja referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Nakon detaljne analize svih zahtjeva koji se postavljaju za pločice, za polazne prahove odabrani su novorazvijeni nanoprahovi volfram karbida, WC proizvođača: H.C. Starcka, Njemačka, dok je za materijal matrice odabran prah kobalta Co, proizvođača: Umicore, Kanada. Jedan od potencijalno najvećih problema postupaka metalurgije praha jest zadržavanje male veličine zrna mljevenih prahova u sinteriranom proizvodu pa su zbog toga odabrani prahovi uz dodatak inhibitora rasta zrna. Karakteristike odabranih prahova od strane proizvođača prikazani su u tablici 5.1.

Tablica 5.1. - Karakteristike odabranih WC prahova

Oznaka praha	Veličina zrna, nm	Specifična površina, m^2/g	Inhibitori rasta zrna, %	Oznaka šarže
WC DN 2-5/1	150	2,5	0,2-0,3 % VC 0,4-0,5 % Cr_3C_2	LOT WC 25454
WC DN 2-5/2	150	2,5	0,2 - 0,3 % VC	LOT WC 25001
WC DN 4-0	95	4,0	0,4-0,5 %VC, 0,8 % Cr_3C_2	LOT WC 25455

Za polazne prahove odabrana su tri različita praha oznaka WC DN 2-5/1, WC DN 2-5/2 i WC DN 4-0, veličine zrna u rasponu od 95 do 150 nm i specifične površine u rasponu od 2,5 do 4,0 m^2/g. Karakteristike odabranih prahova jesu jedinstvena kombinacija visoke tvrdoće i žilavosti, precizna geometrija i homogena mikrostruktura jer to je osnovni zahtjev koji se postavlja za referentne pločice tvrdoće. Kako je riječ o prahovima vrlo male veličine zrna i velike specifične površine, može se zaključiti da su prahovi vrlo reaktivni. Inhibitori rasta zrna u obliku VC i Cr_3C_2 odabrani su kako bi spriječili rast zrna. Na temelju dosadašnjih istraživanja ustanovljeno je da su odabrani inhibitori najbolji izbor za WC-Co sustav. VC precipitira, tj. izlučuje se oko granica WC zrna, pri čemu sprječava difuziju u Co i pomicanje granica zrna. Cr_3C_2 raspada se u Co matrici i pritom utječu na odnos C/W otopljen u Co, sprječavajući WC otapanje - reprecipitaciju.

Prema literaturnim podacima smatra se da bi čestice veziva u nano strukturiranim WC-Co tvrdim metalima trebale biti znatno finije jer je njihova primarna zadaća popuniti sitne pore između zrna karbida te omogućiti sinteriranje pri nižim temperaturama i u kraćem vremenu, poboljšavajući pritom mikrostrukturu i smanjujući rast zrna [52]. Za materijale matrice odabran je Co karakteristika prikazanih u tablici 5.2.

Tablica 5.2. - Karakteristike Co praha

Oznaka praha	Veličina zrna, µm
Co	0,640

5.1.2 Karakterizacija praha

5.1.2.1 Određivanje kemijskih svojstava praha

Kemijski sastav praha izuzetno je bitan i utječe na ponašanje prahova odnosno kompaktiranog komada tijekom postupka sinteriranja. Kemijska analiza praha provedena je od strane proizvođača i dostavljena prilikom isporuke prahova. Točan sadržaj kemijskih elemenata, kao i inhibitora rasta zrna, svakoga pojedinog praha određen je kemijskim analizom prahova. Rezultati kemijske analize svakoga od primijenjenih WC prahova prikazani su u tablici 5.3. Iz tablice 5.3 je vidljivo da je kod svakoga WC praha određen C_{ukupni} , $C_{slobodni}$ i $C_{vezani.}$ Sadržaj ugljika bitna je komponenta na temelju koje je određena potrebna količina C u sustavu tijekom tehnološke operacije sinteriranja kako bi se postigao konačni materijal bez mikrostrukturnih defekata koje su posljedica neadekvatnog sadržaja C u sustavu. Kemijska analiza Co praha provedena od strane proizvođača prikazana je u tablici 5.4.

Tablica 5.3. - Kemijska analiza polaznih WC prahova

Element	Jedinica	Oznaka praha		
		WC DN 2-5/1	WC DN 2-5/2	WC DN 4-0
VC	%	0,26	0,27	0,]
Cr_3C_2	%	0,45	-	0,80
C_{ukupni}	%	6,20	6,14	6,24
$C_{slobodni}$	%	0,08	0,04	0,20
C_{vezani}	%	6,12	6,10	6,04
O	%	0,27	0,23	0,37
Al	ppm	4	5	<3
Ca	ppm	4	6	<3
Co	ppm	< 3	23	5
Cr	ppm	-	190	-
Fe	ppm	61	125	53
Na	ppm	10	8	<1
Ni	ppm	10	11	4
Si	ppm	12	14	14
S	ppm	11	15	13

Tablica 5.4. - Kemijska analiza Co praha

Element	Jedinica	Vrijednost
Co	%	99,9745
Ni	ppm	230
Fe	ppm	15
Cu	ppm	< 5
S	ppm	40
C	ppm	1,870
Cd	ppm	8
Ag	ppm	< 5

5.1.2.2 Određivanje fizikalnih svojstava praha

Određivanje fizikalnih svojstava praha sastoji se od analize oblika i dimenzija čestica odabranih prahova. Analiza oblika i dimenzija čestica WC praha provedena je na skenirajućemu elektronskom mikroskopu s emisijom polja, FESEM na Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju Tekstilno tehnološkog fakultetu u Zagrebu, proizvođača: Tescan, Češka, vrsta: MIRA//LMU, prikazanog na slici 5.2.

a) **b)**

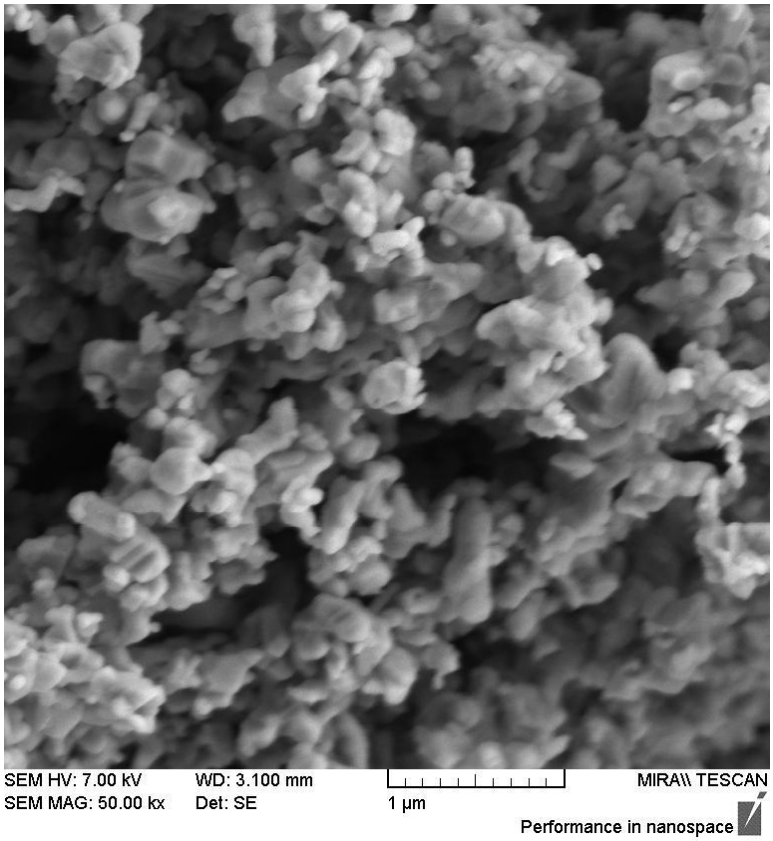
Slika 5.2. - Skenirajući elektronski mikroskopi TESCAN [49]

a) FESEM, vrsta: MIRA//LMU

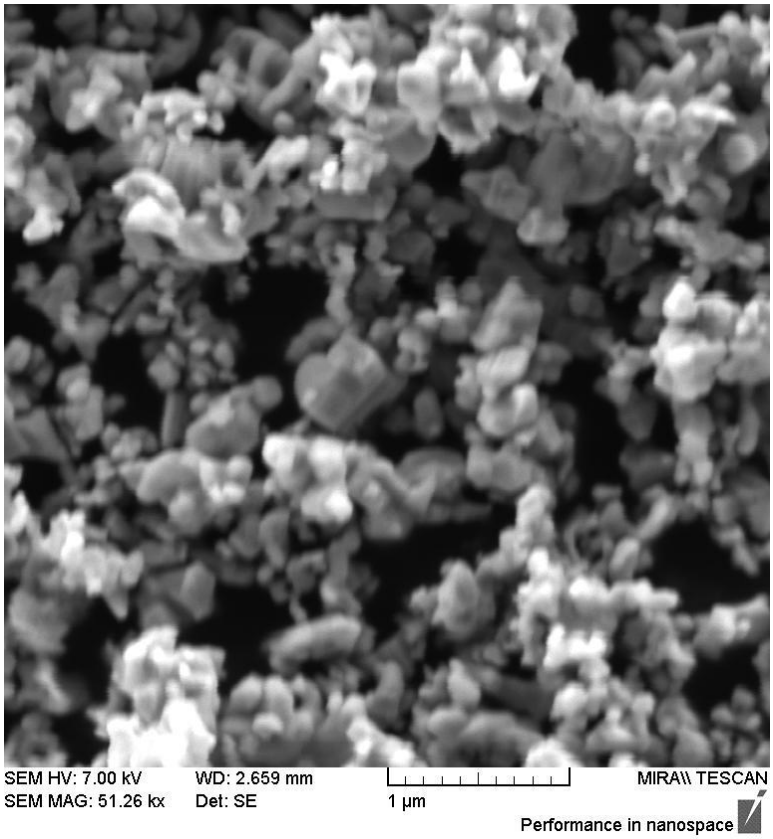
b) SEM, vrsta: VEGA

Skenirajući elektronski mikroskop s emisijom polja pripada u skupinu visokokvalitetnih, računalom upravljanih elektronskih mikroskopa konstruiranih za primjenu u vakuumu ili pri različitim tlakovima. Metoda analize slike korištena je kako bi se donijeli zaključci o karakteristikama odabranih WC prahova. Analiza slike najčešća je metoda optičke i elektronske mikroskopije kojom se donose zaključci o razdiobi veličine čestica i obliku čestica. To je vrlo precizna kvantitativna i kvalitativna metoda. Analizirani WC prahovi prikazani na slikama 5.3., 5.4. i 5.5.

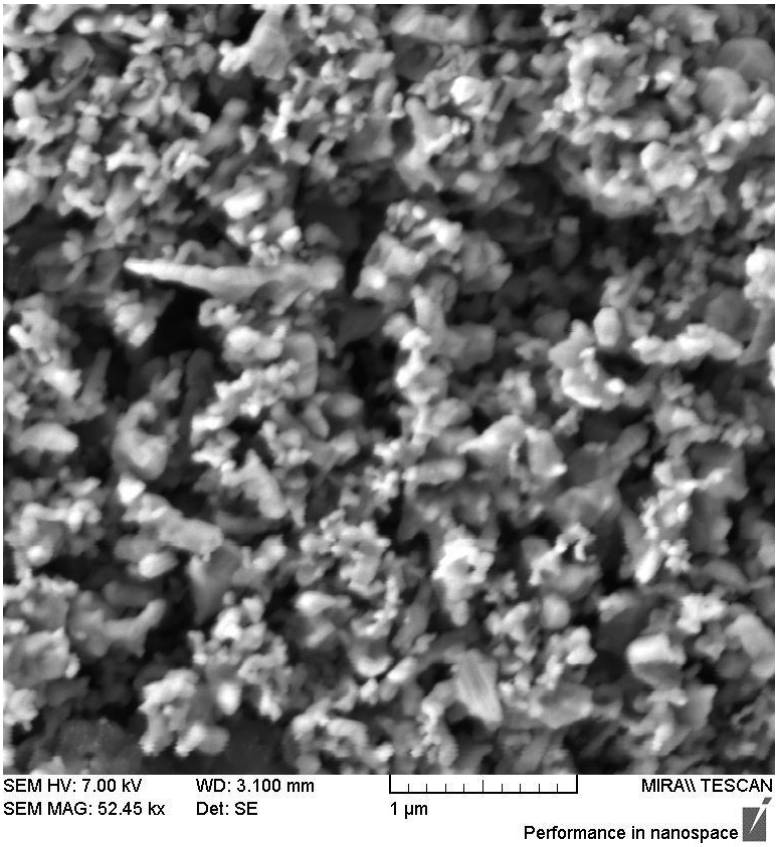
Čestice praha srašćuju jedna uz drugu tvoreći pritom aglomerate pa je to uvelike otežavalo provedenu analizu. Naime, kao što je vidljivo na slikama 5.3., 5.4. i 5.6., nije bilo moguće izolirati pojedinu česticu praha i na temelju toga donijeti točnije zaključke o česticama praha. Na osnovi provedene analize slike može se zaključiti da su čestice prahova oznaka WC DN 2-5/1 i WC DN 2-5/2 zaobljenog trodimenzionalnog oblika, što upućuje na to da su prahovi dobiveni postupkom atomizacije ili kemijske razgradnje.



Slika 5.3. - Snimka praha oznake WC DN 2-5/1



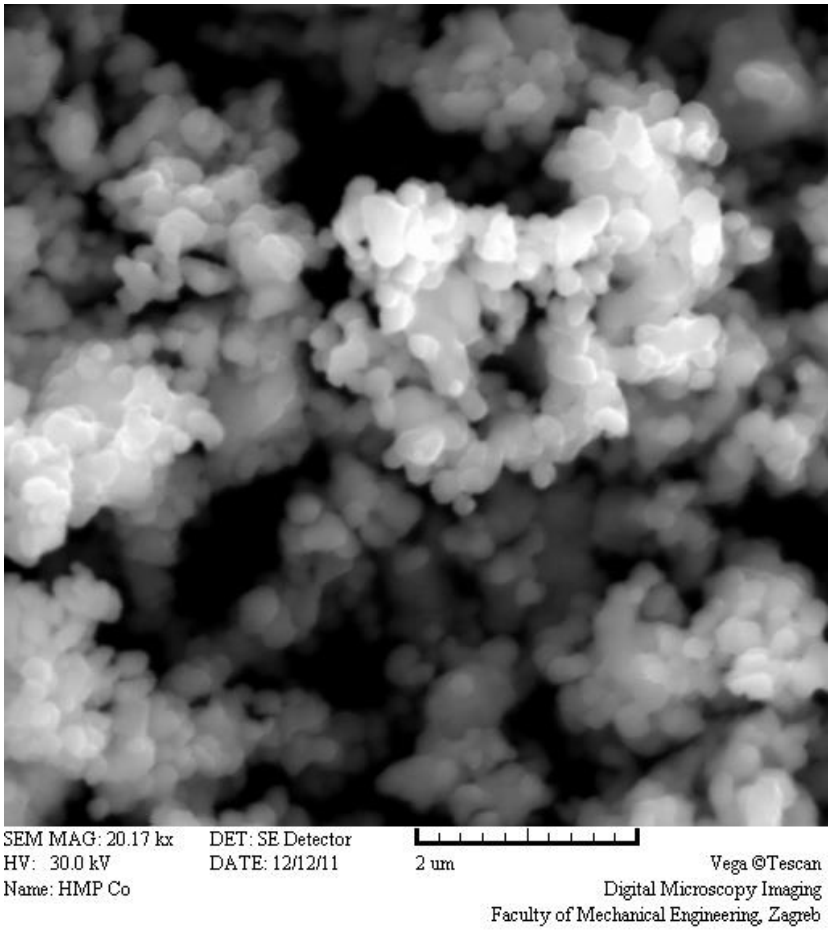
Slika 5.4. - Snimka praha oznake WC DN 2-5/2



Slika 5.5. - Snimka praha oznake WC DN 4-0

Na temelju provedene analize slike 5.5. može se zaključiti da je, kao i u slučaju prethodna dva praha, riječ o česticama zaobljenog oblika koje se lijepe jedna za drugu, odnosno tvore aglomerate. Zbog toga je rukovanje prahom, ali i naknadna analiza, vrlo otežano. Vidljivo je da su čestice praha oznake WC DN 4-0 manje u usporedbi s prahovima WC DN 2-5/1 i WC DN 2-5/2.

Čestice Co većih su dimenzija u usporedbi s česticama praha WC karbida. Stoga je analiza Co praha provedena na skenirajućemu elektronskom mikroskopu proizvođača: Tescan, Češka, tip: Vega, smještenom u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje (slika 5.2. b). Prah Co, analiziran na SEMu, prikazan je na slici 5.6.



Slika 5.6. - Snimka Co praha

Na osnovi provedene analize slike može se zaključiti da su čestice Co trodimenzionalnoga sfernog oblika i da su, sukladno tome, dobivene postupkom atomizacije. Čestice su praha ujednačene veličine zrna.

Osim oblika, analizirane su i dimenzije čestica praha WC i Co. Specifična površina čestica praha određena je BET metodom od strane proizvođača, a rezultati su prikazani u tablici 5.5.

Tablica 5.5. - Specifična površina prahova određena BET- metodom

Oznaka praha	Specifična površina B.E.T., m^2/g
WC DN 2-5/1	2,57
WC DN 2-5/2	2,59
WC DN 4-0	3,92
Co	2,96

5.2 Izrada referentnih pločica tvrdoće po Vickersu

Referentne pločice tvrdoće po Vickersu izrađene su različitim postupcima metalurgije praha:

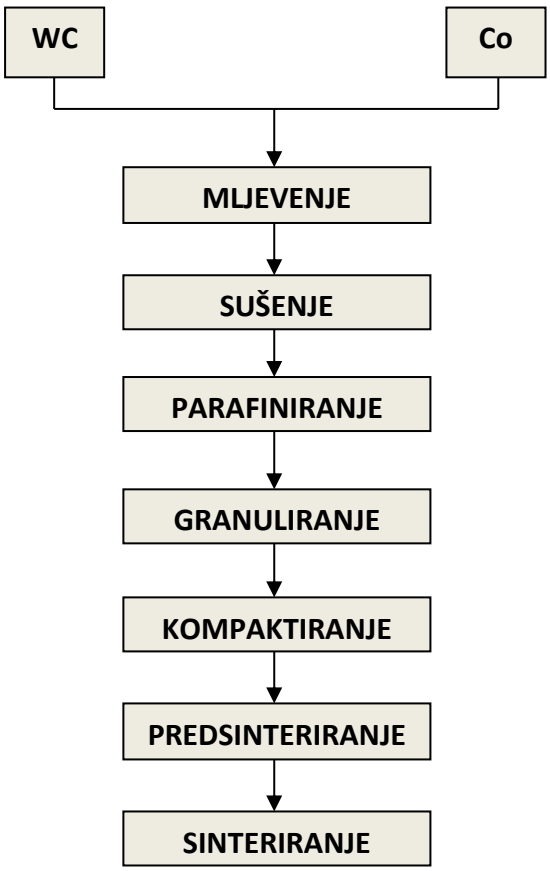
- konvencionalnim postupkom sinteriranja u atmosferi vodika
- postupkom sinter HIP.

Prilikom izrade primijenjeni su različiti postupci metalurgije praha kako bi se ispitao utjecaj primijenjenih postupaka na razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Postupak sinteriranja u atmosferi vodika odabran je kao znatno jeftiniji postupak s mogućnošću izrade uzoraka u Hrvatskoj. Sinter HIP-postupak odabran je jer predstavlja vrhunac konsolidacije WC-Co tvrdih metala, uklanjanja nedostatke klasičnog HIP-postupka te smanjuje troškove. Smanjeni troškovi posljedica su primjene znatno nižih tlakova i jednog kombiniranog ciklusa za konsolidaciju WC-Co tvrdih metala (slika 4.17.).

Svaki od navedenih postupaka sastoji se od nekoliko zasebnih, ali opet neraskidivih tehnoloških operacija. Pri svakom od postupaka varirani su parametri pojedinih tehnoloških operacija, a sve u svrhu određivanja optimalnih parametara i postizanja materijala najnižeg stupnja poroziteta, optimalnih mikrostrukturnih karakteristika bez nepravilnosti, kao što su: abnormalan rast zrna, grupiranje karbida, pojave η-faze.

5.2.1 Izrada konvencionalnim postupkom sinteriranja u atmosferi vodika

Prvi od primijenjenih postupaka izrade referentnih pločica tvrdoće po Vickersu jest postupak sinteriranja u atmosferi vodika. Proveden je u tvrtki Alfa tim d.o.o., Hrvatska. Postupak se sastoji od zasebnih, neraskidivih tehnoloških operacija, kako je to prikazano hodogramom tehnoloških operacija, na slici 5.8. Postupak izrade uzoraka sinteriranjem u atmosferi vodika sastojao se od operacija mljevenja, sušenja, parafiniranja, granuliranja, kompaktiranja, predsinteriranja, te, u konačnici, sinteriranja u protočnoj peći u atmosferi vodika.



Slika 5.7. - Hodogram tehnoloških operacija postupka sinteriranja u atmosferi vodika

5.2.1.1 Mljevenje

Polazni prahovi male su veličine zrna pa je, sukladno tome, cilj postupka mljevenja ponajprije miješanje odnosno homogenzicija čestica praha WC i Co. Stvaranje homogene mješavine prvi je preduvjet nastanka homogene mikrostrukture bez nepravilnosti, a to će u konačnici rezultirati jednolikom tvrdoćom preko cijele ispitne površine referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Karakteristike polaznih prahova razlikuju se u veličini zrna samog praha i inhibitora rasta zrna, a definirane su od strane proizvođača praha. Stoga su napravljene četiri različite mješavine kako bi se ispitao utjecaj veličine čestica praha, kao i utjecaj inhibitora rasta zrna na mikrostrukturne i mjeriteljske karakteristike. Karakteristike mješavina prikazane su u tablici 5.6.

Tablica 5.6. - Karakteristike mješavina postupaka sinteriranja u atmosferi vodika

Oznaka šarže	Oznaka praha karbida	Inhibitori rasta zrna	Veličina čestica praha, nm	Sadržaj Co, %	
SV 1	WC DN 2-5	VC, Cr_3C_2	150	9	UTJECAJ INHIBITORA RASTA ZRNA
SV 2	WC DN 2-5	VC	150	9	
SV 3	WC DN 2-5	VC, Cr_3C_2	150	6	UTJECAJ VELIČINE ČESTICA PRAHA
SV 4	WC DN 4-0	VC, Cr_3C_2	95	6	

Kako je prikazano u tablici 5.6., napravljene su četiri različite mješavine. Mješavine oznaka SV 1 i SV 2 imaju isti sadržaj Co, istu veličinu čestica polaznog praha, ali različite inhibitore rasta zrna. Navedena je mješavina napravljena kako bi se ispitao utjecaj različitih inhibitora rasta zrna na mikrostrukturne i mjeriteljske karakteristike referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Mješavine oznaka SV 3 i SV 4 također imaju isti sadržaj Co, u iznosu od 6%, iste inhibitore rasta zrna, VC, Cr_3C_2, ali različitu veličinu čestica polaznog praha. Ovdje je bitno za naglasiti da sadržaj inhibitora rasta zrna u mješavinama SV 3 i SV 4 nije jednak. Mješavine su načinjena u svrhu analize utjecaja veličine čestica polaznog praha na mikrostrukturne i mjeriteljske karakteristike referentnih pločica tvrdoće po Vickersu.

Mljevenje je provedeno postupkom kugličnog mljevenja u horizontalnome kugličnom mlinu volumena bubnja 10 l, prikazanom na slici 5.8. Kao medij za mljevenje korištene su kuglice od tvrdog metala kako ne bi došlo do kontaminacije praha prilikom postupka mljevenja.

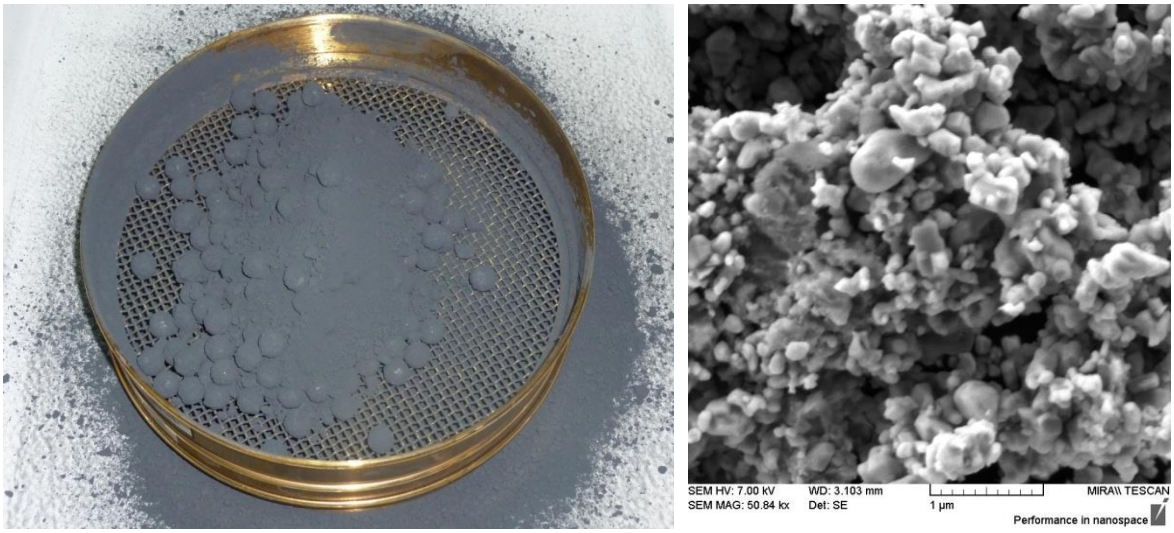
Slika 5.8. - Horizontalni kuglični mlin korišten pri postupku sinteriranja u vodiku

Parametri mljevenja u horizontalnome kugličnom mlinu pri postupku sinteriranja u atmosferi vodika prikazani su u tablici 5.7.

Tablica 5.7. - Parametri mljevenja pri postupku sinteriranja u vodiku

Oznaka šarže	Vrsta mlina	Volumen bubnja, l	Promjer kuglica, mm	Omjer mase kuglica/prah	Medij	Vrijeme mljevenja, h
SV 1	Kuglični-horizontalni	10 l	10	2:1	heksan	72
SV 2	Kuglični-horizontalni	10 l	10	2:1	heksan	72
SV 3	Kuglični-horizontalni	10 l	10	2:1	heksan	48
SV 4	Kuglični-horizontalni	10 l	10	2:1	heksan	48

Kako je vidljivo iz tablice 5.9., promjer kuglica iznosi 10 mm, što je relativno velik promjer u odnosu na veličinu čestica polaznog praha. Omjer mase kuglica/prah iznosi 2:1. Tijekom postupka mljevenja prahu je dodan medij - heksan. Heksan je zasićeni ugljikovodik sa šest ugljikovih atoma u molekuli; bezbojna je i hlapljiva tekućina. Vrijeme mljevenja varira: za šarže SV 1 i SV 2 iznosi 72 h, dok za šarže SV 3 i SV 4 48 h. Vrijeme mljevenja varirano je kako bi se utvrdilo utječe li odabrano vrijeme mljevenja na homogenizaciju mješavina. Nakon provedenog postupka mljevenja provedeno je sušenje mješavine radi eliminacije tekućeg medija – heksana, postupkom vakuumske destilacije. Nakon što je uklonjen tekući medij provedeno je parafiniranje, odnosno uvođenje plastifikatora u obliku parafina, kako bi se poslije, tijekom postupka kompaktiranja, lakše oblikovao sirovac. U konačnici je provedena granulacija u svrhu dovođenja mješavine prahova u svojstvo tečenja. Granulacija je provedena pomoću sita. Mješavina prahova nakon provedenog postupka mljevenja i granulacije prikazana je na slici 5.9.



a) **b)**

Slika 5.9. - Mješavina praha oznake SV 1 nakon mljevenja i granulacije

a) mješavina praha oznake SV 1 i kuglice u situ

b) mješavina SV 1 nakon provedenog mljevenja i granulacije snimljena na SEM-u

5.2.1.2 Kompaktiranje

Kompaktiranje mješavine prahova pri postupku sinteriranja u vodiku provedeno je postupkom jednoosnoga kompaktiranja u kalupu pomoću jednoga gornjeg žiga pri sobnoj temperaturi. Postupak je proveden u tvrtki Alfa tim d.o.o. na preši za jednoosno kompaktiranje. Opis postupka prikazan je u poglavlju 4.5.1 i prikazan na slici 4.11. Parametri kompaktiranja prikazani su u tablici 5.8. Kako je vidljivo iz tablice 5.8., od svake šarže kompaktirana su po tri uzorka za sinteriranje pri trima različitim temperaturama. Tlak kompaktiranja za sve uzorke referentnih pločica tvrdoće po Vickersu iznosio je 180 MPa, što je za odabrane polazne prahove preporučeni tlak od strane proizvođača.

Tablica 5.8. - Parametri kompaktiranja pri postupku sinteriranja u vodiku

Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Tlak kompaktiranja, MPa
SV 1	SV 1 - 1	180
	SV 1 - 2	180
	SV 1 - 3	180
SV 2	SV 2 - 1	180
	SV 2 - 2	180
	SV 2 - 3	180
SV 3	SV 3 - 1	180
	SV 3 - 2	180
	SV 3 - 3	180
SV 4	SV 4 - 1	180
	SV 4 - 2	180
	SV 4 - 3	180

5.2.1.3 Predsinteriranje

Predsinteriranje u svrhu uklanjanja plastifikatora, u ovome slučaju parafina, provedeno je nakon postupka jednoosnoga kompaktiranja u kalupu neposredno prije sinteriranja u atmosferi vodika. Sirovci su predsinterirani na temperaturi od 800°C. Predsinteriranje je provedeno u peći proizvođača: Alfa tim d.o.o., Hrvatska, prikazanoj na slici 5.10.

Slika 5.10. - Peć za predsinteriranje proizvođača Alfa tim d.o.o. korištena pri postupku sinteriranja u vodiku

5.2.1.4 Sinteriranje u atmosferi vodika

Sinteriranje je posljednja operacija prilikom razvoja referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Sinteriranje je provedeno u protočnoj peći u atmosferi vodika. Predsinterirani sirovci smještani su u grafitne lađice i prekriveni glinicom kako bi se zaštitili od plinova iz atmosfere peći te postigao optimalan sadržaj C u sustavu. Peć proizvođača Alfa tim d.o.o., Hrvatska, u kojoj je provedeno sinteriranje, prikazana je na slici 5.11.

Slika 5.11. - Peć za sinteriranje u atmosferi vodika

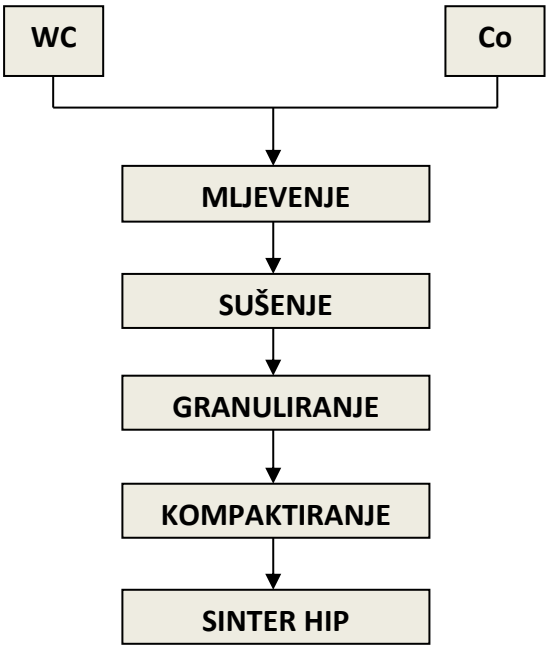
Temperatura sinteriranja znatno utječe na karakteristike gotovog proizvoda pa je stoga bilo potrebno odrediti optimalnu temperaturu sinteriranja za svaku pojedinu mješavinu. Preporuke od strane proizvođača korištene su samo kao smjernica prilikom određivanja iste, no parametri sinteriranja ovise o svakoj pojedinoj peći. Parametri sinteriranja s pripadajućim oznakama uzoraka prikazani su u tablici 5.9. Kako je vidljivo iz tablice 5.9., temperature sinteriranja varirane su kako bi se na temelju naknadno provedenih ispitivanja odabrala optimalna temperatura za svaku pojedinu šaržu. Uzorci referentnih pločica tvrdoće po Vickersu sinterirani su na tri različite temperature u rasponu 1360°C - 1420°C.

Tablica 5.9. - Parametri sinteriranja u atmosferi vodika

Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Temperatura sinteriranja , °C	Atmosfera
SV 1	SV 1 - 1	1360	vodik
	SV 1 - 2	1400	vodik
	SV 1 - 3	1420	vodik
SV 2	SV 2 - 1	1360	vodik
	SV 2 - 2	1400	vodik
	SV 2 - 3	1420	vodik
SV 3	SV 3 - 1	1360	vodik
	SV 3 - 2	1400	vodik
	SV 3 - 3	1420	vodik
SV 4	SV 4 - 1	1360	vodik
	SV 4 - 2	1400	vodik
	SV 4 - 3	1420	vodik

5.2.2 Izrada sinter HIP-postupkom

Drugi postupak primijenjen za izradu referentnih pločica tvrdoće po Vickersu jest sinter HIP-postupak. Proveden je u Fraunhoffer Institutu IKTS, Dresden, Njemačka. Sinter HIP-postupak sastoji se od sinteriranja u vakuumu i naknadnoga toploga izostatičkog prešanja, HIP-a, u svrhu postizanja 100 % gustoće. Kao i postupak sinteriranja u atmosferi vodika, sastoji se od nekoliko zasebnih, ali neraskidivih tehnoloških operacija. Hodogram tehnoloških operacija provedenog sinter HIP-postupka prikazan je na slici 5.12. Postupak izrade uzoraka sinter HIP-postupkom sastojao se od mljevenja, sušenja, granuliranja, kompaktiranja, sinteriranja u vakumskoj peći i naknadnoga toploga izostatičkog prešanja, HIP-a. Navedeni je postupak trenutno vrhunac konsolidacije WC-Co tvrdih metala i koristi se uglavnom u znanstvenoistraživačke svrhe.



Slika 5.12. - Hodogram tehnoloških operacija sinter HIP- postupka

5.2.2.1 Mljevenje

Mljevenje je provedeno radi homogenizacije praha WC i Co, kako je već prije opisano. Da bi se omogućila usporedba uzoraka dobivenih različitim postupcima metalurgije praha, napravljene su mješavine istih karakteristika, kao i u slučaju sinteriranja u atmosferi vodika. Karakteristike mješavina prahova prikazane su u tablici 5.10.

Tablica 5.10. - Karakteristike mješavina prahova pri sinter HIP- postupku

Oznaka šarže	Oznaka praha karbida	Inhibitori rasta zrna	Veličina čestica praha, nm	Sadržaj Co, %
SH 1	WC DN 2-5	VC, Cr_3C_2	150	9
SH 2	WC DN 2-5	VC	150	9
SH 3	WC DN 2-5	VC, Cr_3C_2	150	6
SH 4	WC DN 4-0	VC, Cr_3C_2	95	6

UTJECAJ INHIBITORA RASTA ZRNA

UTJECAJ VELIČINE ČESTICA PRAHA

Mljevenje je provedeno u horizontalnome kugličnom mlinu volumena bubnja 1 l prikazanom na slici 5.13. Kao medij korištene su kuglice od tvrdog metala promjera 4,5 mm kako ne bi došlo do kontaminacije praha prilikom postupka mljevenja.

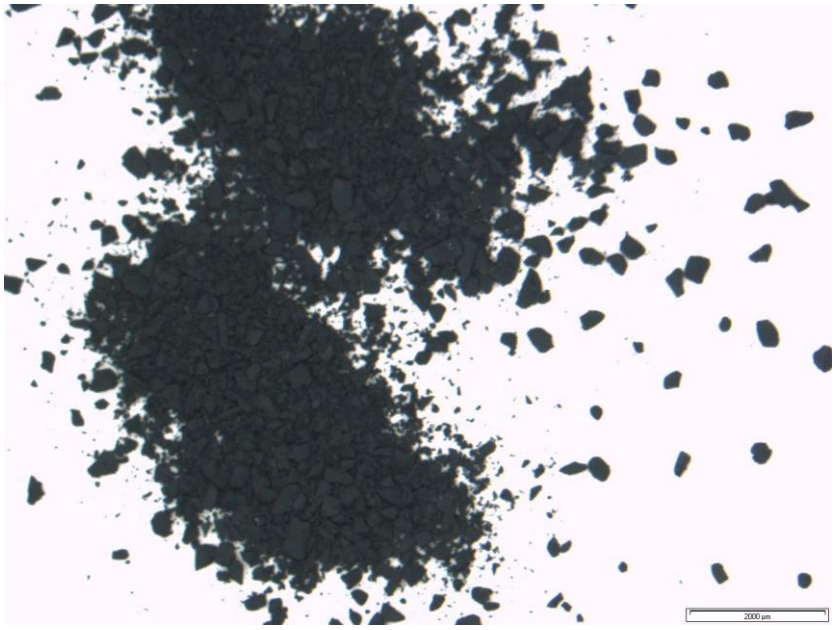
Slika 5.13. - Horizontalni kuglični mlin korišten pri sinter HIP- postupku

Karakteristike mljevenja pri sinter HIP-postupku prikazane su u tablici 5.11. Kako je vidljivo iz tablice 5.11 parametri mljevenja razlikuju se od parametara mljevenja korištenih pri postupku sinteriranja u vodiku. Osnovni razlog tome je u primijeni laboratorijskog mlina dok je tijekom postupka sinteriranja u atmosferi vodika korišten mlin koji se koristi u proizvodnji tvrdometalnih alata. Tako je promjer kuglica korišten pri postupku sinter HIP-a znatno je manji u odnosu na kuglice korištene pri postupku sinteriranja u atmosferi vodika. Omjer mase kuglica/prah iznosio je 10/1 (2 kg/200 gr praha). Tijekom postupka mljevenja prahu je dodan medij - heptan. Heptan je zasićeni ugljikovodik sa sedam ugljikovih atoma u molekuli. Isto kao i heksan bezbojna je i hlapljiva tekućina.

Tablica 5.11. - Parametri mljevenja pri sinter HIP-postupku

Oznaka šarže	Vrsta mlina	Volumen bubnja	Promjer kuglica, mm	Omjer mase kuglica/prah	Medij	Vrijeme mljevenja, h
SH 1	Kuglični-horizontalni	1 l	4,5	10:1	heptan	48
SH 2	Kuglični-horizontalni	1 l	4,5	10:1	heptan	48
SH 3	Kuglični-horizontalni	1 l	4,5	10:1	heptan	48
SH 4	Kuglični-horizontalni	1 l	4,5	10:1	heptan	48

Nakon postupka mljevenja provedeno je sušenje i granulacija praha. Granulacija je provedena pomoću sita 315 µm.



Slika 5.14. - Snimka mješavine SH 1 nakon granulacije pomoću sita

5.2.2.2 Kompaktiranje

Kompaktiranje je provedeno postupkom jednoosnoga kompaktiranja u kalupu na sobnoj temperaturi. Postupak je proveden na hidrauličnoj preši proizvođača Osterwalder AG, Njemačka, tip: CA-NC II 250, prikazanoj na slici 5.15.

Slika 5.15. - Preša za jednoosno kompaktiranje proizvođača Osterwalder korištena pri sinter HIP- postupku

Parametri kompaktiranja prikazani su u tablici 5.12. Od svake šarže kompaktirano je po tri uzorka radi sinteriranja pri trima različitim temperaturama, kao i u slučaju kompaktiranja uzoraka pri postupku sinteriranja u atmosferi vodika. Tlak kompaktiranja za sve uzorke referentnih pločica tvrdoće po Vickersu iznosio je 300 MPa, što je znatno više od preporučenoga za primijenjeni prah. Primijenjeni tlak odabran je na osnovi dosadašnjih spoznaja i istraživanja na području kompaktiranja nano strukturiranih WC-Co tvrdih metala, a na temelju kojih je utvrđeno da je primijenjeni tlak optimalan te rezultira višom čvrstoćom i gustoćom kompaktiranih komada. Također na više vrijednosti primijenjenog tlaka utjecala je činjenica da tijekom sinter HIP - postupka mješavinama nije dodan plastifikator te da granulacija provedena samo pomoću sita.

Tablica 5.12. - Parametri kompaktiranja pri sinter HIP-postupku

Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Tlak kompaktiranja, MPa
SH 1	SH 1 - 1	300
	SH 1 - 2	300
	SH 1 - 3	300
SH 2	SH 2 - 1	300
	SH 2 - 2	300
	SH 2 - 3	300
SH 3	SH 3 - 1	300
	SH 3 - 2	300
	SH 3 - 3	300
SH 4	SH 4 - 1	300
	SH 4 - 2	300
	SH 4 - 3	300

5.2.2.1. Sinter HIP

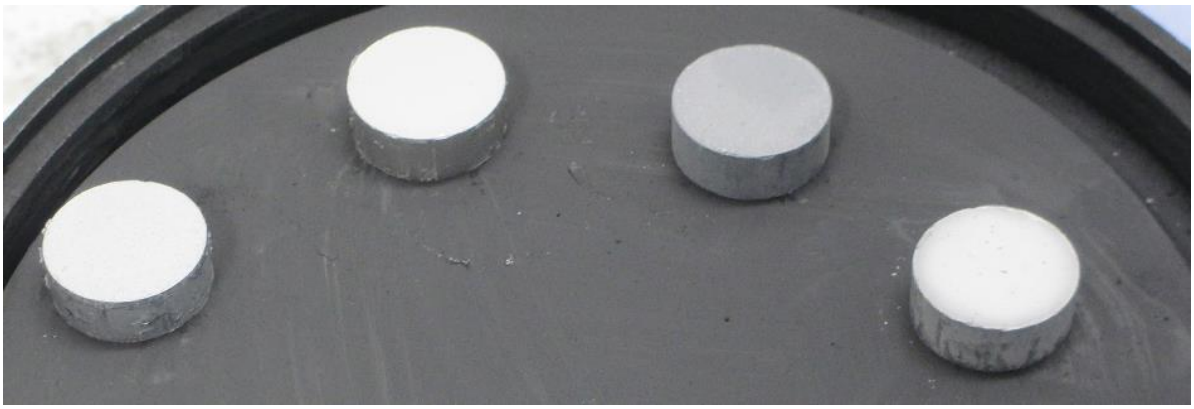
Sinter HIP-postupak sastojao se od sinteriranja u vakuumu i toploga izostatičkog prešanja u jednom ciklusu. Uzorci su prvo sinterirani u vakuumu 30 minuta pri temperaturama iznad eutektičke, gdje je došlo do stvaranja tekuće faze, i naknadnoga toploga izostatičkog prešanja pri tlaku od 80 bara. Postupak je proveden u peći oznake DS2 Ofen prikazanoj na slici 5.16. Parametri postupka prikazani su u tablici 5.13., dok su uzorci referentnih pločica tvrdoće po Vickersu nakon izlaska iz sinter HIP- peći prikazani na slici 5.17.

Slika 5.16. - Peć za sinter HIP oznake DS2 Ofen

Tablica 5.13. - Parametri sinter HIP- postupka

Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Temperatura sinteriranja , °C	Tlak sinteriranja, bar	Atmosfera
SH 1	SH 1 - 1	1320	80	argon
	SH 1 - 2	1350	80	argon
	SH 1 - 3	1380	80	argon
SH 2	SH 2 - 1	1320	80	argon
	SH 2 - 2	1350	80	argon
	SH 2 - 3	1380	80	argon
SH 3	SH 3 - 1	1320	80	argon
	SH 3 - 2	1350	80	argon
	SH 3 - 3	1380	80	argon
SH 4	SH 4 - 1	1320	80	argon
	SH 4 - 2	1350	80	argon
	SH 4 - 3	1380	80	argon

Kako je vidljivo iz tablice 5.15., temperatura sinteriranja varirana je kako bi se na temelju naknadno provedenih ispitivanja odabrala optimalna temperatura za svaku pojedinu šaržu. Odabrane temperature kreću se u rasponu od 1320 do 1380 °C i približno su ekvivalentne temperaturama odabranim pri postupku sinteriranja u atmosferi vodika.



Slika 5.17. - Uzorci nakon izlaska iz sinter HIP- peći

5.3 Ispitivanje i analiza referentnih pločica tvrdoće po Vickersu

5.3.1 Mjerenje gustoće

Gustoća postignuta nakon provedenog postupka konsolidacije WC-Co tvrdih metala vrlo je bitno svojstvo i kao takva pripada u redovite provjere kvalitete. Gustoća ovisi o volumnim udjelima svake pojedine faze, WC i Co, te njihovu međusobnom odnosu. Prilikom određivanja teoretske gustoće izuzetno je važno uzeti u obzir i udio ostalih elemenata, kao što su Fe i Ni, u matrici, ali i inhibitore rasta zrna, VC, Cr_3C_2, kako bi se dobile točne vrijednosti teoretske gustoće [31]. Vrijednosti gustoće pojedinih komponenta u WC-Co tvrdim metalima prikazane su u tablici 5.14 [50] .

Tablica 5.14. - Vrijednosti gustoće pojedinih konstituenata u WC-Co tvrdim metalima

Konstituent	WC	Co	VC	Cr_3C_2
Gustoća, g/cm^3	15,65	8,85	5,77	6,43

Vrijednosti teoretske gustoće svih šarži referentnih pločica tvrdoće po Vickersu prikazane u tablici 5.15. i određene su sukladno matematičkom izrazu [50]:

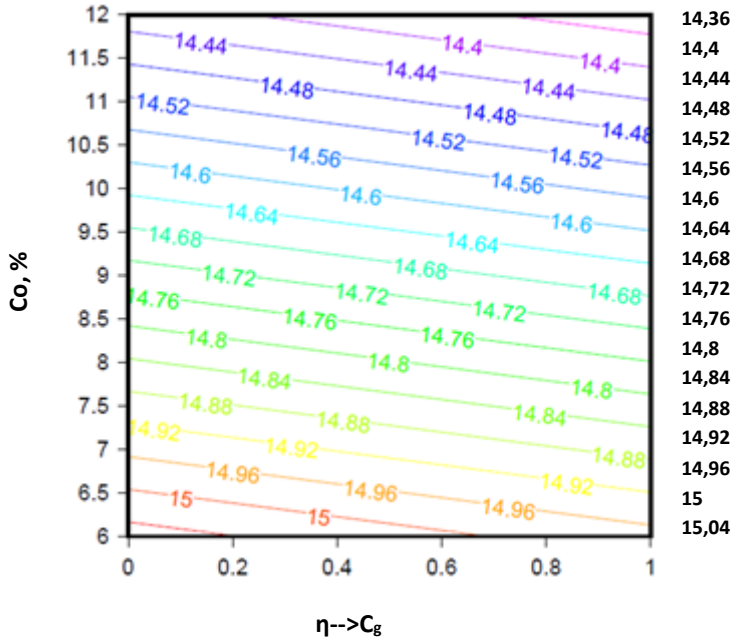
$$\rho_{th} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{\rho_i}} \tag{5.1}$$

gdje je:

x_i - udio komponente i ($\sum x_i = 1$)

ρ_i - gustoća komponente i, g/cm^3

Ukoliko su vrijednosti gustoće jednake teoretskim vrijednostima tada su uzorci potpuno sinterirani i gotovo bez pora. Ukoliko je uz WC, Co i inhibitore rasta zrna u tvrdom metalu prisutna η-faza moguće je izmjeriti više vrijednosti gustoće od teoretske obzirom na činjenicu da W_6Co_6C ili W_3Co_3C posjeduju više vrijednosti gustoće od dvofaznog WC-Co tvrdog metala. Također, unutar dvofaznog područja dijela pseudobinarnog WC-Co dijagrama stanja vrijednosti gustoće se mijenjanju tako da je moguće unutar dvofaznog područja izmjeriti vrijednosti gustoće više od teoretske. Navedeno je pokrepljeno dijagramom na slici 5.18.



Slika 5.18. - Gustoća WC-Co tvrdih metala kao funkcija sadržaja nevezanog C

Na slici 5.18. prikazana je gustoća WC-Co tvrdih metala sa sadržajem Co od 6 - 12 % u dvofaznom području pseudobinarnog dijagrama stanja (slika 4.2.) između granice s η-fazom i slobodnim C. Vidljivo je da unutar dvofaznog područja vrijednosti gustoće mogu varirati. Izračunate vrijednosti teoretske gustoće predstavljaju potpunu zasićenost Co, u dijagramu na slici 5.18. za vrijednost 1.

Mjerenje gustoće uzoraka referentnih pločica tvrdoće po Vickersu provedeno je neposredno nakon postupka dobivanja istih. Tako je mjerenje gustoće uzoraka dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika provedeno u Laboratoriju za kemijsku analizu Fakulteta strojarstva i brodogradnje na uređaju proizvođača Metler Toledo, prikazanom na slici 5.19.

a) **b)**

Slika 5.19. - Uređaj za mjerenje gustoće proizvođača Metler Toledo
a) pločica smještena u gornju posudu b) uređaj za mjerenje gustoće

Mjerenje gustoće ispitnih uzoraka dobivenih postupkom sinter HIP provedeno je u Fraunhoffer Institutu IKTS, Dresden, Njemačka, na uređaju proizvođača Sartorius, prikazanom na slici 5.20.

Slika 5.20. - Uređaj za mjerenje gustoće proizvođača Sartorius
a) pločica smještena u gornju posudu b) uređaj za mjerenje gustoće

Gustoća ispitnih uzoraka određena je vaganjem ispitnih uzoraka na zraku i u tekućini sukladno normi HRN EN ISO 3SV 2. Uzorci su prvo stavljeni u gornju posudu (slika 5.20. a) pa je izmjerena masa ispitnog uzorka na zraku. Nakon toga uzorci su smješteni u košaricu uronjenu u destiliranu vodu te je mjerena masa ispitnog uzorka u destiliranoj vodi pri točno određenoj temperaturi. Gustoća je ispitnih uzoraka određena na temelju matematičkog izraza [51]:

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_1}{m_2} \tag{5.2}$$

gdje je:

m_1 - masa uzorka određena vaganjem na zraku, g

ρ_1 - gustoća tekućine na zraku, g/cm^3

m_2 - masa istisnute tekućine ispitnim uzorkom, određena oduzimanjem mase uzorka u tekućini od mase uzorka na zraku, g

Rezultati mjerenja gustoće prikazani su u tablici 5.15.

Tablica 5.15. - Rezultati mjerenja gustoće referentnih pločica tvrdoće po Vickersu

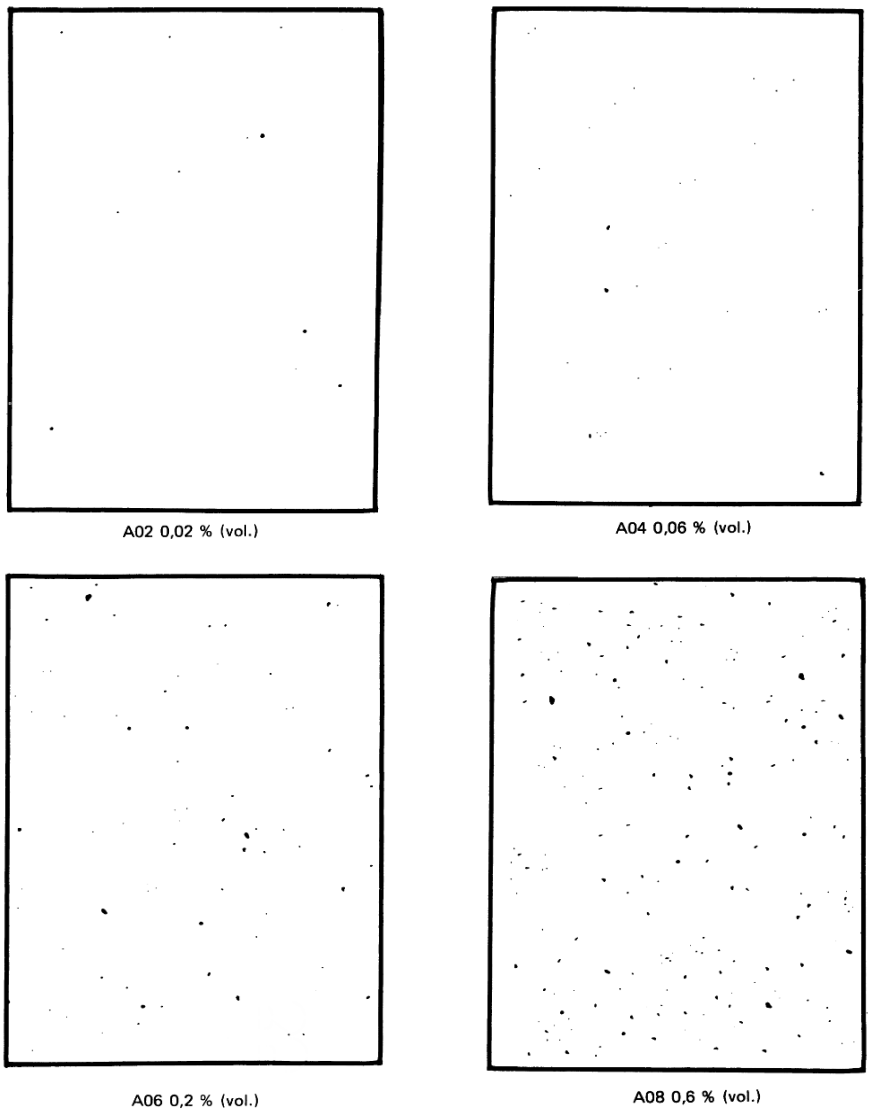
Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Teoretska gustoća, g/cm^3	Izmjerena gustoća, g/cm^3	Konačna gustoća, %
SV 1	SV 1 - 1	14,532	14,42	**99,2**
	SV 1 - 2	14,532	14,47	**99,6**
	SV 1 - 3	14,532	14,47	**99,4**
SV 2	SV 2 - 1	14,605	14,49	**99,2**
	SV 2 - 2	14,605	14,51	**99,4**
	SV 2 - 3	14,605	14,54	**99,5**
SV 3	SV 3 - 1	14,843	14,73	**99,2**
	SV 3 - 2	14,843	14,68	**99,0**
	SV 3 - 3	14,843	14,71	**99,1**
SV 4	SV 4 - 1	14,746	14,55	**98,6**
	SV 4 - 2	14,746	14,53	**98,5**
	SV 4 - 3	14,746	14,58	**98,9**

Tablica 5.15. - Rezultati mjerenja gustoće referentnih pločica tvrdoće po Vickersu

Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Teoretska gustoća, g/cm3	Izmjerena gustoća, g/cm3	**Konačna gustoća, %**
SH 1	SH 1 - 1	14,532	14,58	**100,3**
	SH 1 - 2	14,532	14,60	**100,4**
	SH 1 - 3	14,532	14,59	**100,4**
SH 2	SH 2 - 1	14,605	14,65	**100,3**
	SH 2 - 2	14,605	14,66	**100,3**
	SH 2 - 3	14,605	14,66	**100,4**
SH 3	SH 3 - 1	14,843	14,83	**99,9**
	SH 3 - 2	14,843	14,82	**99,9**
	SH 3 - 3	14,843	14,82	**99,9**
SH 4	SH 4 - 1	14,746	14,72	**99,8**
	SH 4 - 2	14,746	14,72	**99,8**
	SH 4 - 3	14,746	14,74	**99,9**

5.3.2 Analiza polirane površine radi određivanja poroziteta i nevezanog ugljika

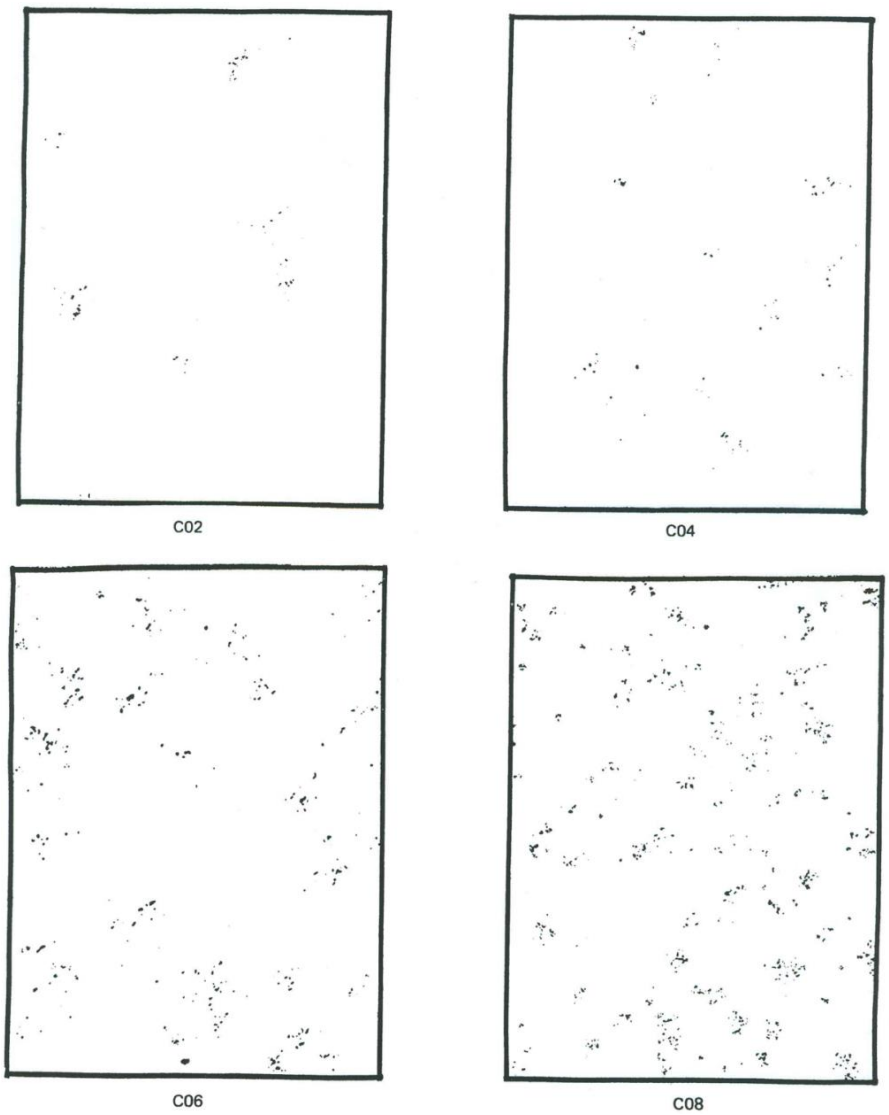
Analiza polirane površine radi određivanja poroziteta i nevezanog ugljika bila je vrlo važan i neizostavan korak u provedenome ispitivanju uzoraka referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. U svrhu određivanja poroziteta i nevezanog ugljika bilo je potrebno pripremiti površine uzoraka. Kako je riječ o materijalima izuzetno visoke tvrdoće, postupak pripreme ispitnih uzoraka bio je izuzetno dugotrajan i kompleksan. Dobra metalografska priprema uzoraka bila je osnova za kasniju kvalitetnu analizu. Loša priprema dovodila je do otkidanja pojedinih zrna karbida i nejednolikog nagrizanja. Postupak pripreme uzoraka proveden je u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Sastojao se od brušenja i poliranja, čišćenja i nagrizanja uzoraka sukladno normi HRN EN ISO 4499-1:2011. Neizostavan dio pripreme uzoraka bilo je i ultrazvučno čišćenje uzoraka u acetonu neposredno prije analize površine u svrhu određivanja poroziteta, kao i analize uzoraka na skenirajućemu elektronskom mikroskopu. Analiza se sastojala od pregledavanja polirane površine ispitnih uzoraka pri povećanjima 100 i 200 puta. Stupanj poroziteta određen je usporedbom polirane površine pločica s fotomikrografima navedenim u normi ISO 4505:1978, prikazanim na slici 5.21.



Slika 5.21. - Fotomikrografi tipa poroziteta A pri povećanju 200 puta [55]

Pore veličine od 10 do 25 µm mogu se uočiti pregledavanjem površine ispitnog uzorka pri povećanju 100 x. Stupanj poroziteta označava se oznakama A02, A04, A06 i A08. Za veće pore i eventualne pukotine stupanj poroziteta prijavljuje se i označava kao B02, B04, B06 i B08. Pore veće od 25 µm također je potrebno prijaviti kao broj pora po jedinici površine [52].

Nevezani, tj. slobodni ugljik detektira se pregledavanjem polirane površine ispitnih uzoraka već pri povećanju 100 puta. Kao i u slučaju poroziteta, određuje se usporedbom polirane površine s fotomikrografima navedenim u normi ISO 4505:1978, prikazanim na slici 5.22. Stupanj nevezanog ugljika označava se kao C02, C04, C06 i C08. Ukoliko na ispitnoj površini nije uočena pojava poroziteta ili nevezanog ugljika tada se navedeno označava kao stupanj poroziteta A00, B00 i C00 [52].

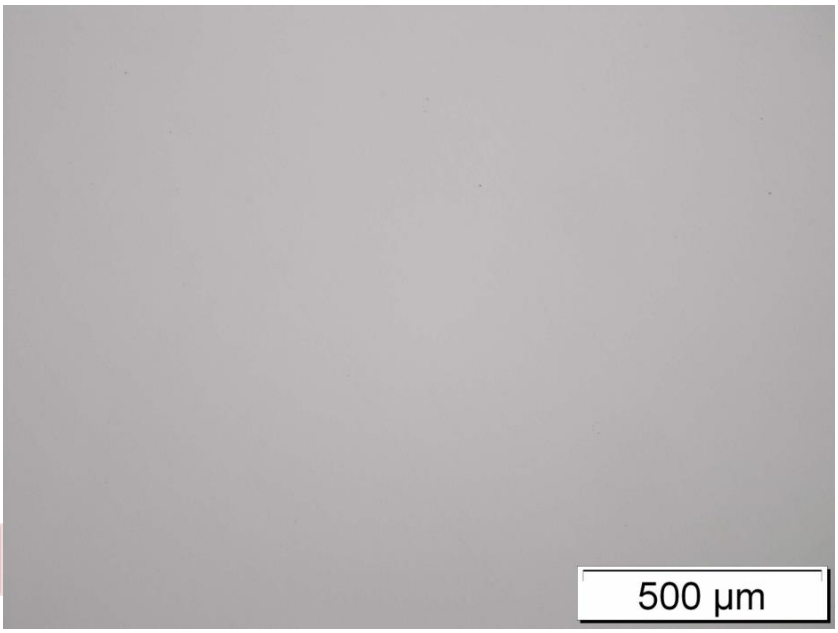


Slika 5.22. - Fotomikrografi nevezanog ugljika pri povećanju 100 puta [55]

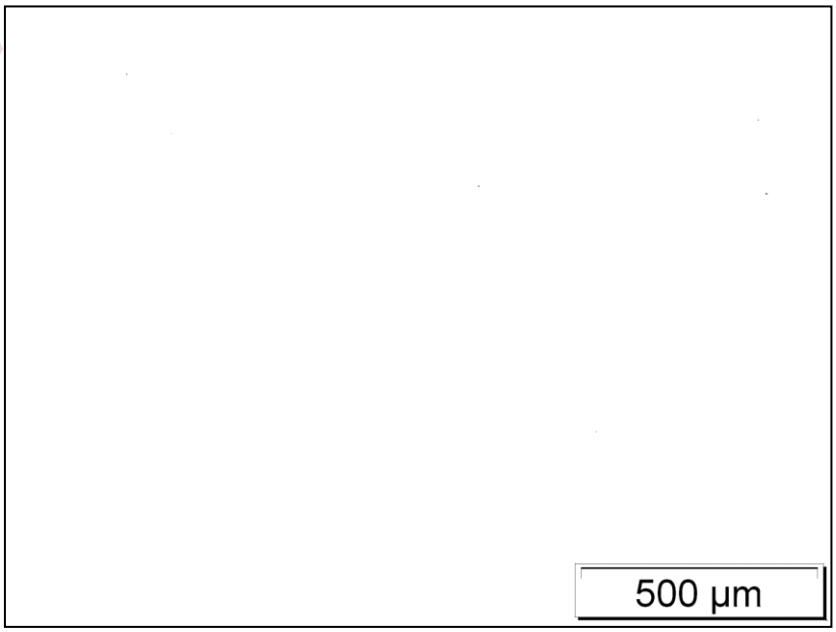
Analiza poroziteta i nevezanog ugljika na prethodno poliranoj i reprezentativnoj površini referentnih pločica tvrdoće po Vickersu provedena je u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje na optičkom mikroskopu proizvođača Olympus, Japan, prikazanom na slici 5.23.

Slika 5.23. - Optički mikroskop proizvođača Olympus

Za svaki uzorak analizirane su tri fotografije po povećanju na različitim mjestima površine kako bi se izvršila analiza poroziteta cijele ispitne površine. Fotografije su naknadno obrađene u programu Image J, gdje su prebačene u 8-bitne, crno-bijele fotografije kako bi postojeće pore bile što izraženije te usporedba što lakša i mjerodavnija. Na temelju usporedbe s fotomikrografima navedenim u normi ISO 4505:1978 i prethodno prikazanim na slikama 5.21. i 5.22. doneseni su zaključci o stupnju poroziteta svakog uzorka. Snimke polirane površine pločica oznaka SV 1 - 2 i SH 1 - 1 pri povećanju 100 puta prikazane su na slikama 5.24. i 5.26. Snimke tih istih pločica nakon prebacivanja u Image J prikazane su na slikama 5.25. i 5.27.



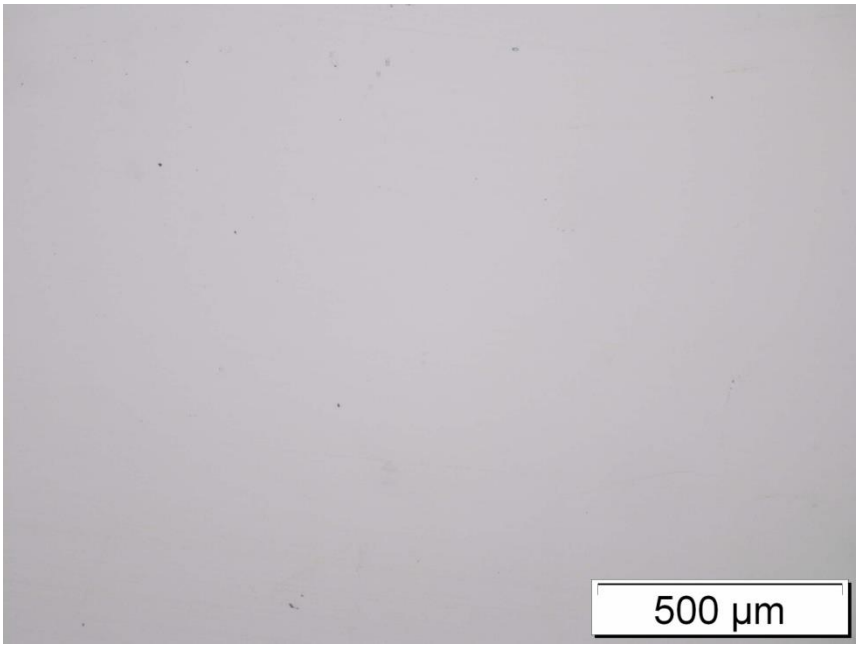
Slika 5.24. - Snimka polirane površine pločice SH 1 - 1



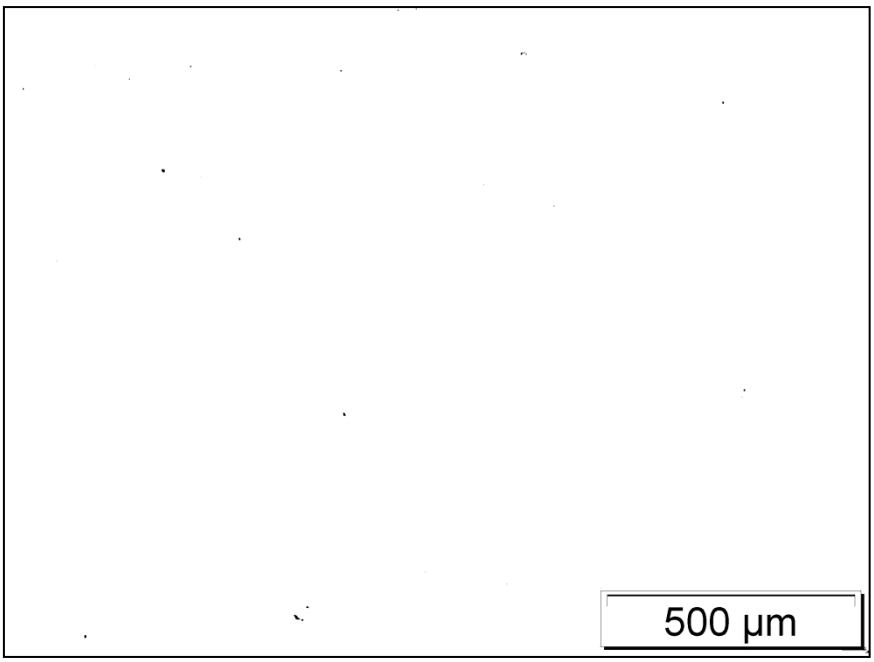
Slika 5.25. - Snimka polirane površine uzorka SH 1 - 1 nakon obrade u Image J

Analizom slike ustanovljeno je da je polirana površina pločice SH 1 - 1 najvećim dijelom bez poroziteta, samo se na pojedinim mjestima pojavljuje pokoja pora, što je vidljivo na prethodno prikazanim slikama. Usporedbom s fotomikrografima vidljivo je da je porozitet uzorka SH 1 - 1 manji od A02. Stoga se stupanj poroziteta može klasificirati kao A00 ili A<02.

Također, vidljivo je da nema većih pora ili pukotina, kao niti nevezanog ugljika, te se stoga uzorak SH 1 - 1 također označava kao B00 i C00.



Slika 5.26. - Snimka polirane površine pločice SV 1 - 2



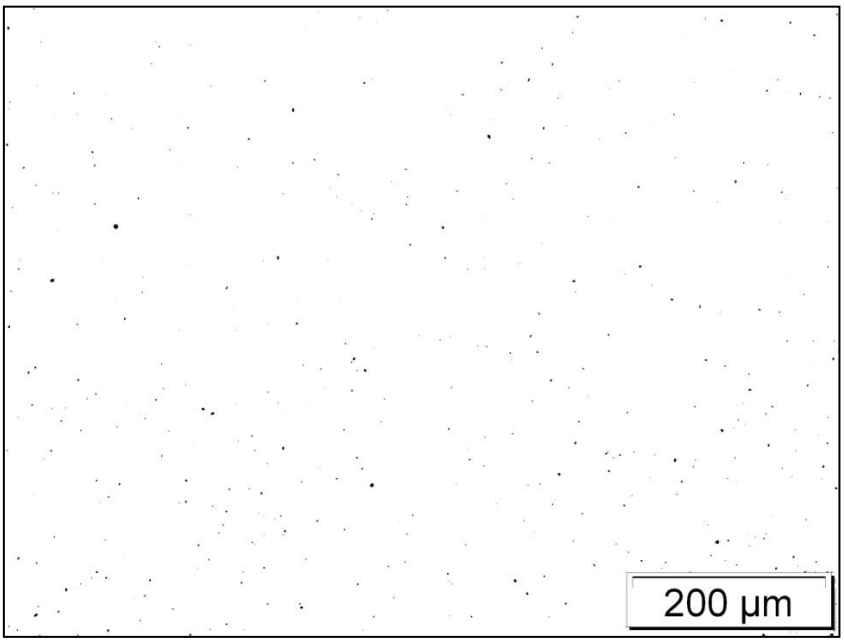
Slika 5.27. - Snimka polirane površine pločice SV 1 - 2 nakon obrade u Image J

Analizom slike i usporedbom s fotomikrografima ustanovljeno je da je površina pločice SV 1 - 1 najvećim dijelom stupnja poroziteta A02 što je vidljivo na prethodno prikazanim slikama. Također, vidljivo je da nema većih pora ili pukotina, kao niti nevezanog ugljika, te

se stoga uzorak SV 1 - 1 također označava kao B00 i C00. Usporedbom poliranih površina pločica SV 1 - 2 i SH 1 - 1 vidljivo je da SH 1 - 1 karakterizira niži stupanj poroziteta.

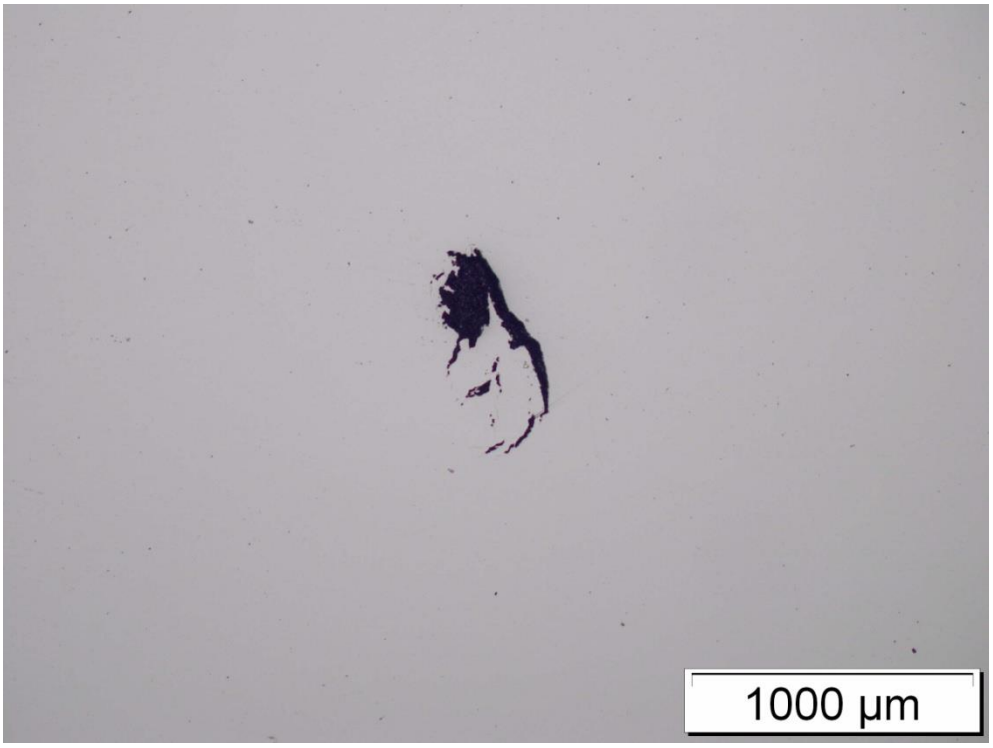
Kod uzoraka većeg stupnja poroziteta bilo je teško, tj. nedovoljno precizno, temeljem usporedbe ustanoviti točan postotak volumena pora u volumenu uzorka. Stoga je napravljena dodatna analiza volumena pora u volumenu polirane površine uzoraka u programu Image J. Analiza crnih čestica provedena je na cijeloj slici skeniranjem površine. Fotografije uzorka s većim stupnjem poroziteta prije i nakon prebacivanja u 8-bitne, crno-bijele fotografije prikazane su na slikama 5.28. i 5.29.

Slika 5.28. - Snimka polirane površine pločice SH 4 - 1



Slika 5.29. - Snimka polirane površine pločice SH 4 - 1 nakon obrade u Image J

Tijekom analize polirane površine na pojedinim pločicama dobivenim postupkom sinteriranja u atmosferi vodika ustanovljena je pojava većih pukotina (slika 5.30.).



Slika 5.30. - Snimka pukotine na poliranoj površini uzorka SV 3 - 3

Pukotine ovoga tipa evidentirane su na poliranoj površini pojedinih pločica šarži dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Pretpostavka je da su pukotine posljedica tehnoloških operacija mljevenja ili granuliranja. Moguće je da tijekom postupka mljevenja nije došlo do nastanka potpuno homogene mješavine ili da je tijekom postupka granuliranja došlo do nastanka većih granula koje tijekom postupka kompaktiranja ostavljaju ovakve pukotine na poliranoj površini. Dodatna ispitivanja pojave pukotina bit će naknadno provedena. Uočene pukotine mogle bi utjecati na mjeriteljske karakteristike referentnih pločica tvrdoće te ih je potrebno eliminirati kako bi ispitna površina bila bez nepravilnosti ovog tipa.

5.3.3 Analiza mikrostrukture

Kvalitetna analiza mikrostrukture izuzetno je važna pri razvoju referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Upravo je homogena mikrostruktura preduvjet jednolikosti tvrdoće cijele ispitne površine kao glavno svojstvo koje se postavlja za referentne pločice tvrdoće po Vickersu. Također, mikrostruktura ukazuje na adekvatno/neadekvatno odabrane parametre tehnoloških postupaka dobivanja. Tako, primjerice, grupiranje karbida ukazuje na previsoku temperaturu sinteriranja, dok je rast zrna posljedica previsoke temperature ili predugog

vremena držanja na temperaturi sinteriranja. Analiza mikrostrukture provedena je na svim uzorcima referentnih pločica tvrdoće po Vickersu, a sastoji se od određivanja veličine zrna karbida, detekcije nepravilnosti u mikrostrukturi - kao što su abnormalan rast zrna, grupiranje karbida i pojava eta faze. Karakterizacija mikrostrukture zasnivala se na različitim reakcijama Murakamijeve otopine s različitim fazama mikrostrukture. Dosadašnja istraživanja s nagrizanjem dovela su do klasifikacije reakcija nagrizanja konstituenta uporabom Murakamijeve otopine. Sukladno tome, uzorci su nagrizani u nekoliko koraka kako bi bili vidljivi različiti mikrostrukturni konstituenti. Sastav sredstva za nagrizanje korištenog pri analizi mikrostrukture uzoraka, kao i vrijeme nagrizanja, prikazano je u tablici 5.16.

Tablica 5.16. - Reakcije nagrizanja korištene pri analizi mikrostrukture [52]

Reagens	Sastav reagensa	Vrijeme nagrizanja	Primjena
Murakamijeva otopina	10 g $K_3Fe(CN)_6$ *, 10 g NaOH ili KOH, 100 ml vode	2 - 3 sekunde	Identifikacija η - faze
Murakamijeva otopina	10 g $K_3Fe(CN)_6$, 10 g NaOH ili KOH, 100 ml vode	2 - 3 minute	Identifikacija α - faze

* kalij heksacijanoferat

Sukladno navedenomu, karakterizacija mikrostrukture ispitnih uzoraka provedena je u tri koraka :

1 . korak: nagrizanje u Murakamijevoj otopini 2-3 sekunde u svrhu identifikacije η - faze

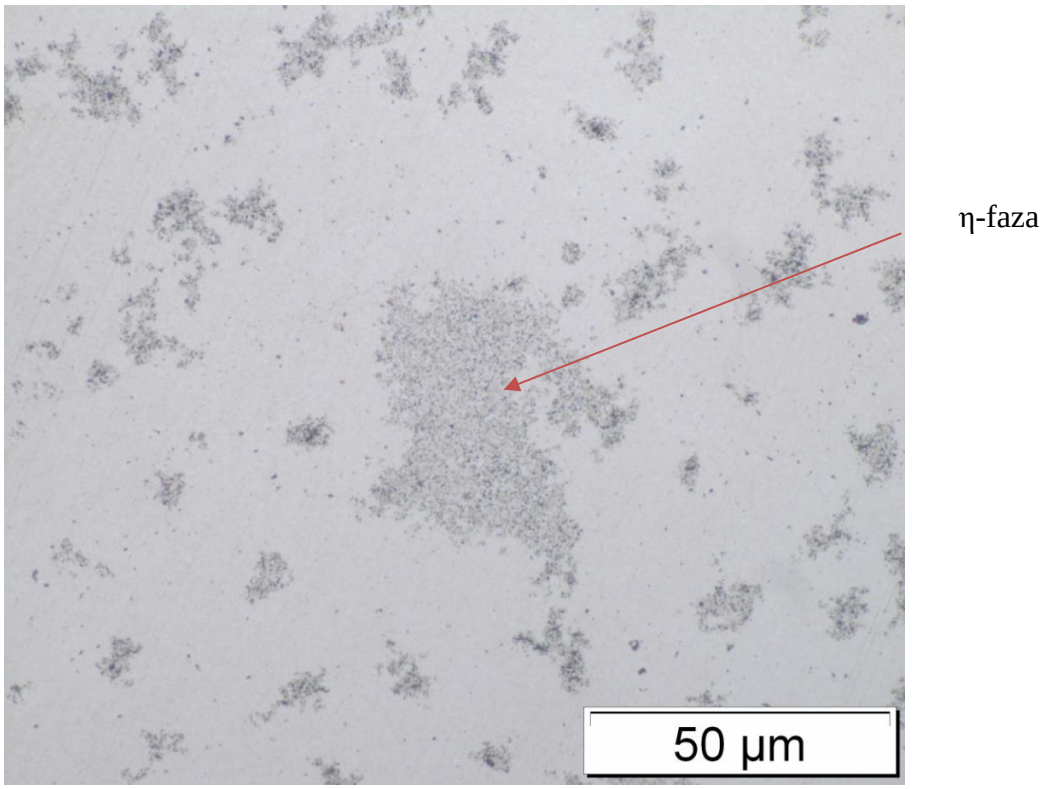
2. korak: konačno nagrizanje 2-3 minute kako bi bila vidljiva cijela mikrostruktura na optičkome mikroskopu

3. korak: analiza mikrostrukture na nagrizenoj i nenagrizenoj površini uzoraka na skenirajućemu elektronskom mikroskopu.

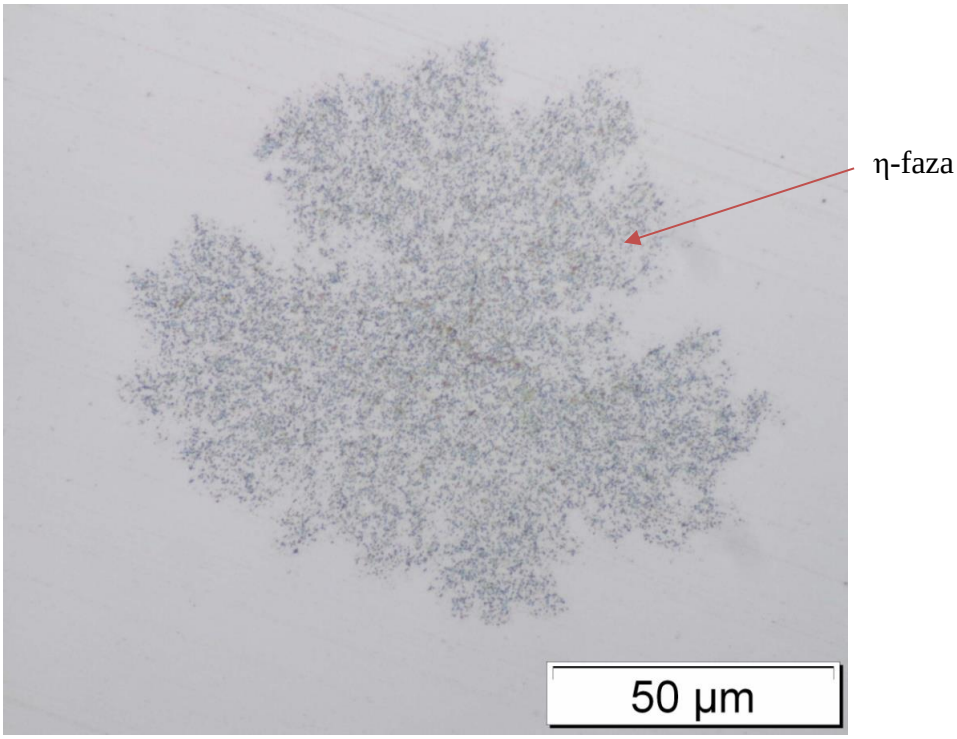
Analiza mikrostrukture referentnih pločica tvrdoće po Vickersu provedena je u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje na optičkome mikroskopu prethodno prikazanom na slici 5.22.

Prvo je provedeno nagrizanje polirane površine u Murakamijevoj otopini u trajanju od 2-3 sekunde u svrhu detekcije η-faze. η-faza javlja se kao posljedica razugljičenja tijekom

postupka sinteriranja i utječe na žilavost tvrdog metala. Na pojedinim ispitnim uzorcima evidentirana je η-faza. Površina pločica SH 3 - 1 i SH 4 - 1 nakon nagrizanja u Murakamijevoj otopini prikazane su na slikama 5.31. i 5.32.

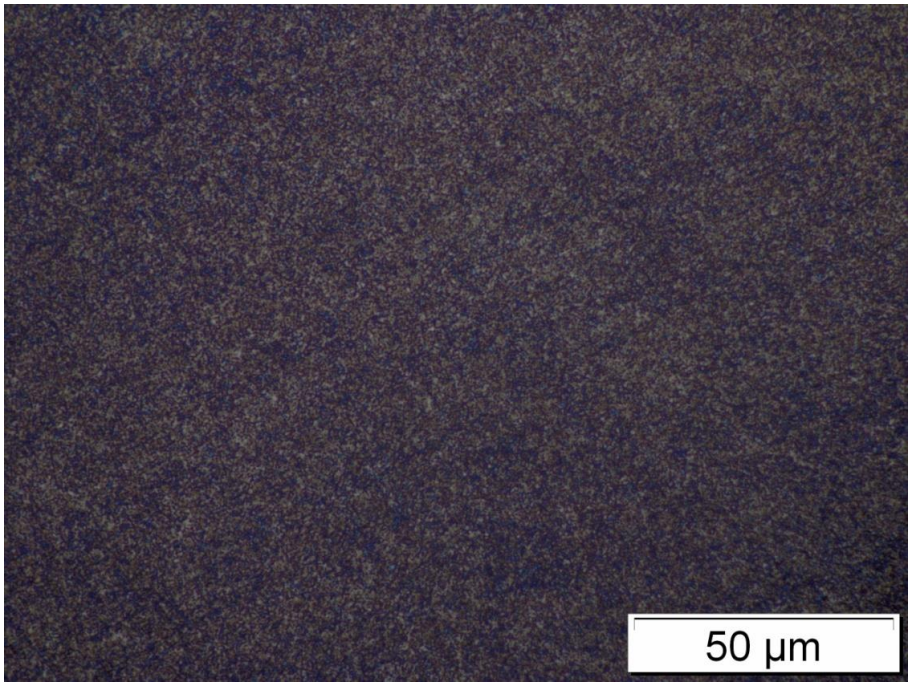


Slika 5.31. - Snimka površine pločice SH 4 - 1 nakon nagrizanja u Murakamijevoj otopini



Slika 5.32. - Snimka površine pločice SH 3 - 1 nakon nagrizanja u Murakamijevoj otopini

Nakon konačnog nagrizanja provedena je analiza mikrostrukture na optičkome mikroskopu pri različitim povećanjima u svrhu što bolje i detaljnije analize. Mikrostruktura pločice SH 1 - 1 promatrana optičkim mikroskopom prikazana je na slici 5.33.

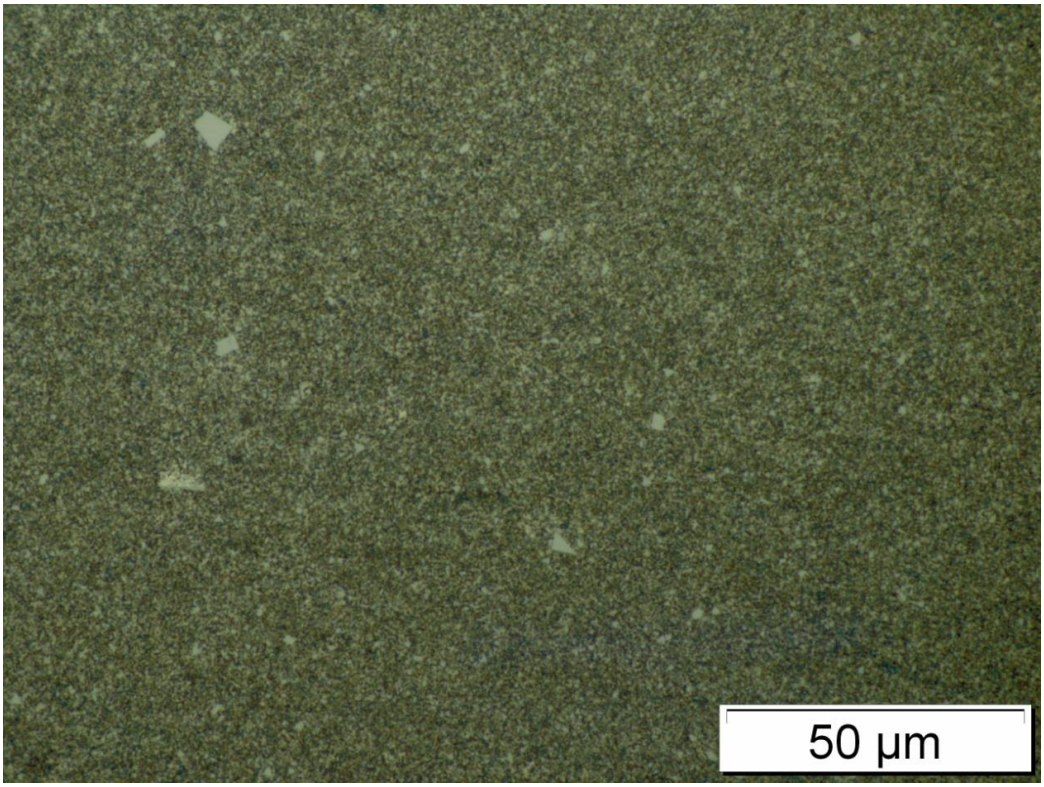


Slika 5.33. - Snimka mikrostrukture pločice SH 1 - 1 na optičkom mikroskopu

Analizom slike može se zaključiti da je mikrostruktura pločice SH 1 - 1 homogena, izuzetno malene veličine zrna bez pojave nepravilnosti, kao što su abnormalan rast zrna, grupiranje karbida ili bilo koja druga koja se može javiti kao posljedica neadekvatnih parametara tehnoloških postupaka dobivanja. Vidljivo je da je tijekom postupka sinteriranja zadržana nanoveličina zrna polaznih prahova, a to je bio jedan od glavnih ciljeva. Mikrostrukturnim karakteristikama postignutim u slučaju pločice SH 1 - 1 potvrđen je jedan dio hipoteze doktorske disertacije, koja glasi da će se postići mikrostrukturne karakteristike što će utjecati na smanjenje mjerne nesigurnosti referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Stoga će se u daljnjoj analizi poseban naglasak staviti upravo na referentnu pločicu tvrdoće po Vickersu SH 1 - 1. Točna veličina zrna odredit će se naknadnom analizom na skenirajućemu elektronskom mikroskopu s emisijom polja.

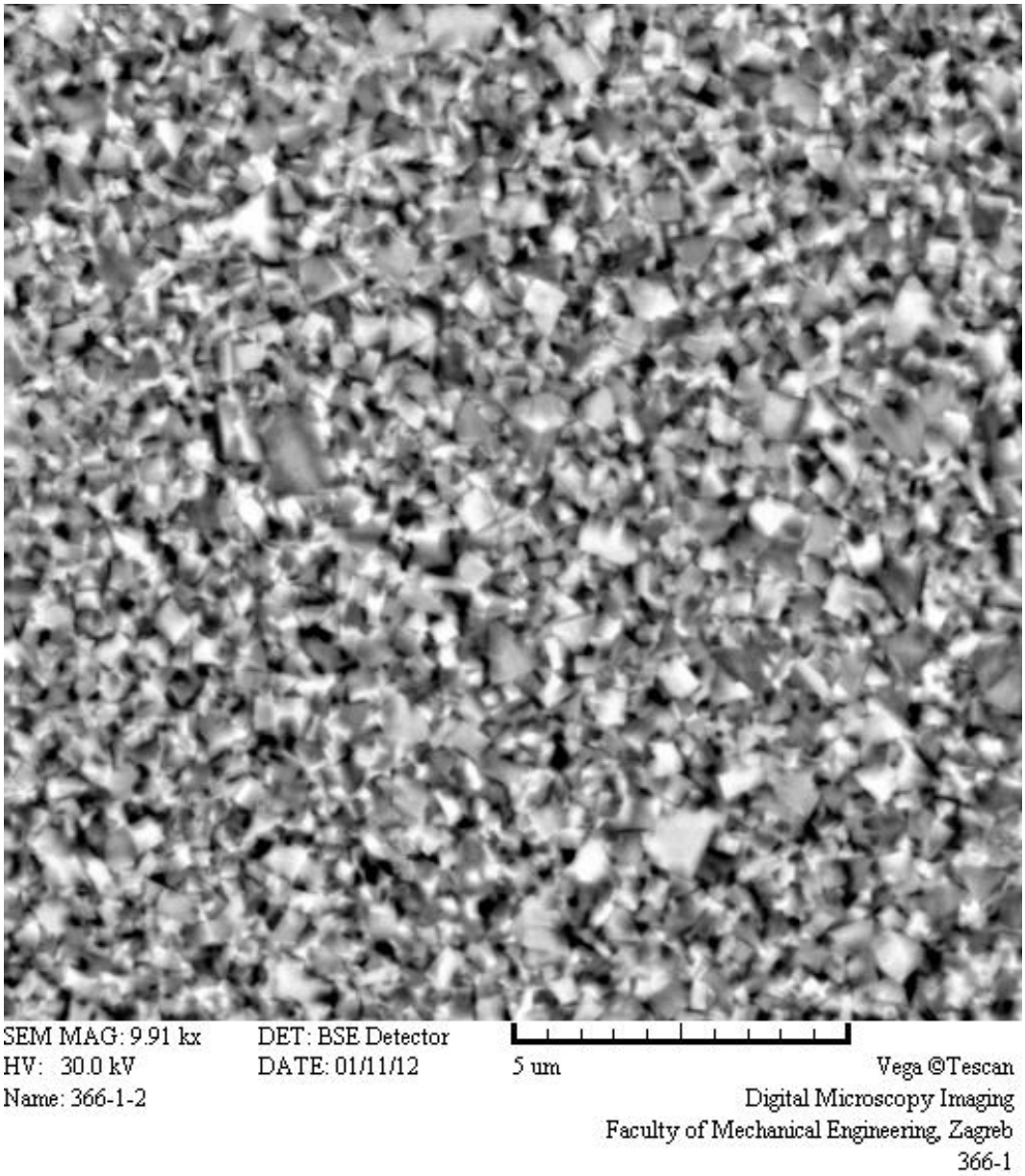
Na pojedinim pločicama evidentirana je pojava rasta zrna pri određenim temperaturama. Rast zrna prisutan je u većoj mjeri na uzorcima dobivenim postupkom sinteriranja u atmosferi vodika, i to posebno na uzorcima šarže SV 2 koja kao inhibitor sadrži

samo VC. Mikrostruktura ispitnog uzorka SV 2 - 3, sinteriranom na temperaturi 1420°C, promatrana optičkim mikroskopom prikazana je na slici 5.34.



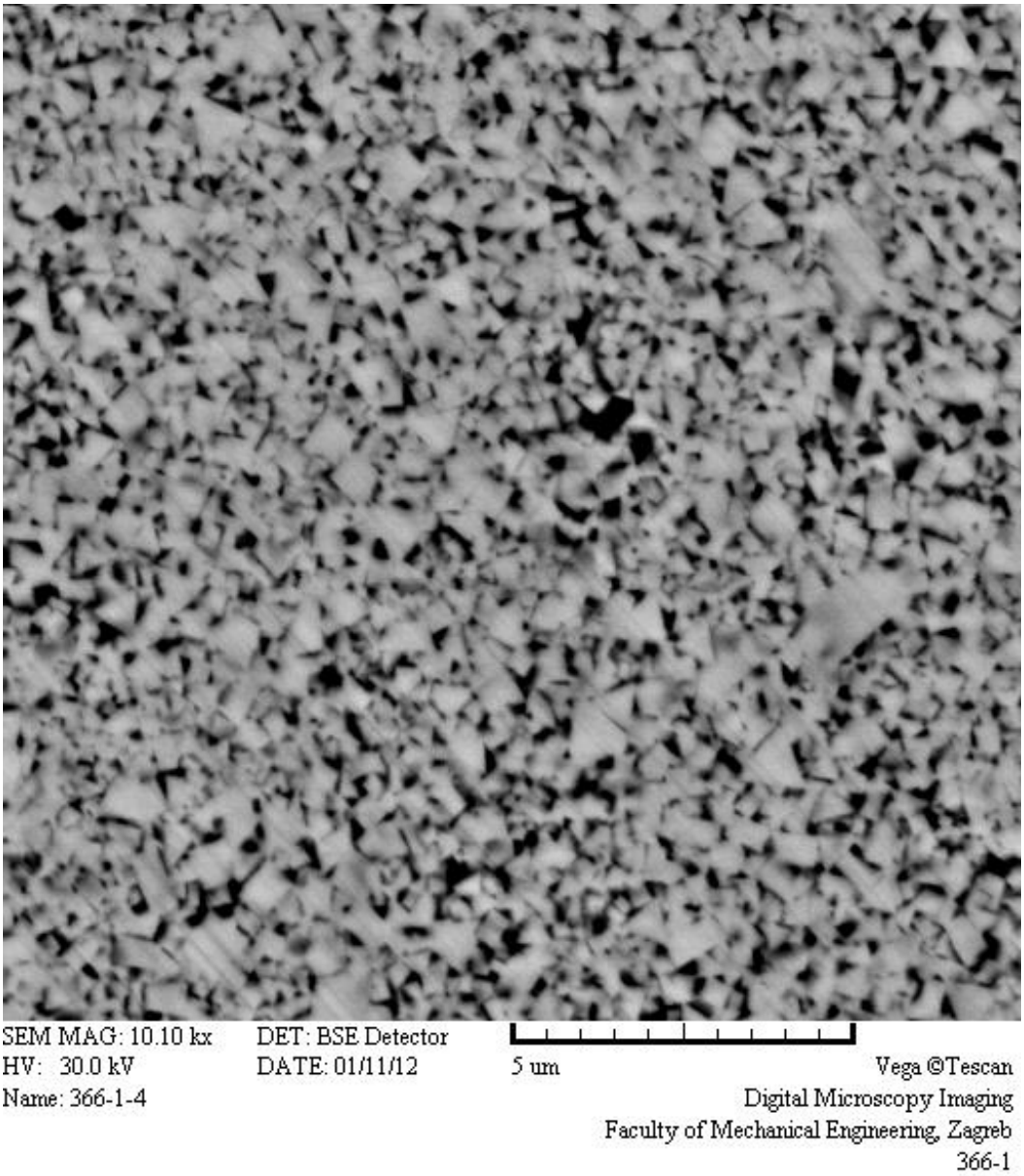
Slika 5.34. - Snimka mikrostrukture pločice SV 2 - 3 na optičkom mikroskopu

Osim na optičkome mikroskopu, analiza mikrostrukture provedena je na skenirajućim elektronskim mikroskopima prethodno prikazanima na slici 5.2. Zbog izrazito male veličine zrna i vrlo loše vodljivosti uzoraka analiza mikrostrukture bila je izuzetno zahtjevna i komplicirana. Tijekom analize mikrostrukture na SEM-u i FESEM-u ustanovljeno je da je mnogo lakše provesti analizu mikrostrukture na nenagrizenoj površini uzoraka, iako to nije preporuka norme. Razlika između snimke mikrostrukture na nagrizenoj i nenagrizenoj površini pločice SV 1 - 2 prikazana je na slikama 5.35. i 5.36.



Slika 5.35. - Snimka mikrostrukture pločice SV 1 - 2 na nagrizenoj površini

Na temelju analize slike 5.35. može se zaključiti da je teško vidljivo pojedino zrno karbidne faze. Ipak mogu se donijeti određeni zaključci o mikrostrukturnim karakteristikama. Može se zaključiti da je mikrostruktura pločice SV 1 - 2 homogena, sitnozrnata, bez značajnog rasta zrna ili bilo koje druge nepravilnosti u mikrostrukturi. Ipak na ovakvoj snimci bilo bi izuzetno teško provesti mjerenje veličine zrna linijskom metodom.

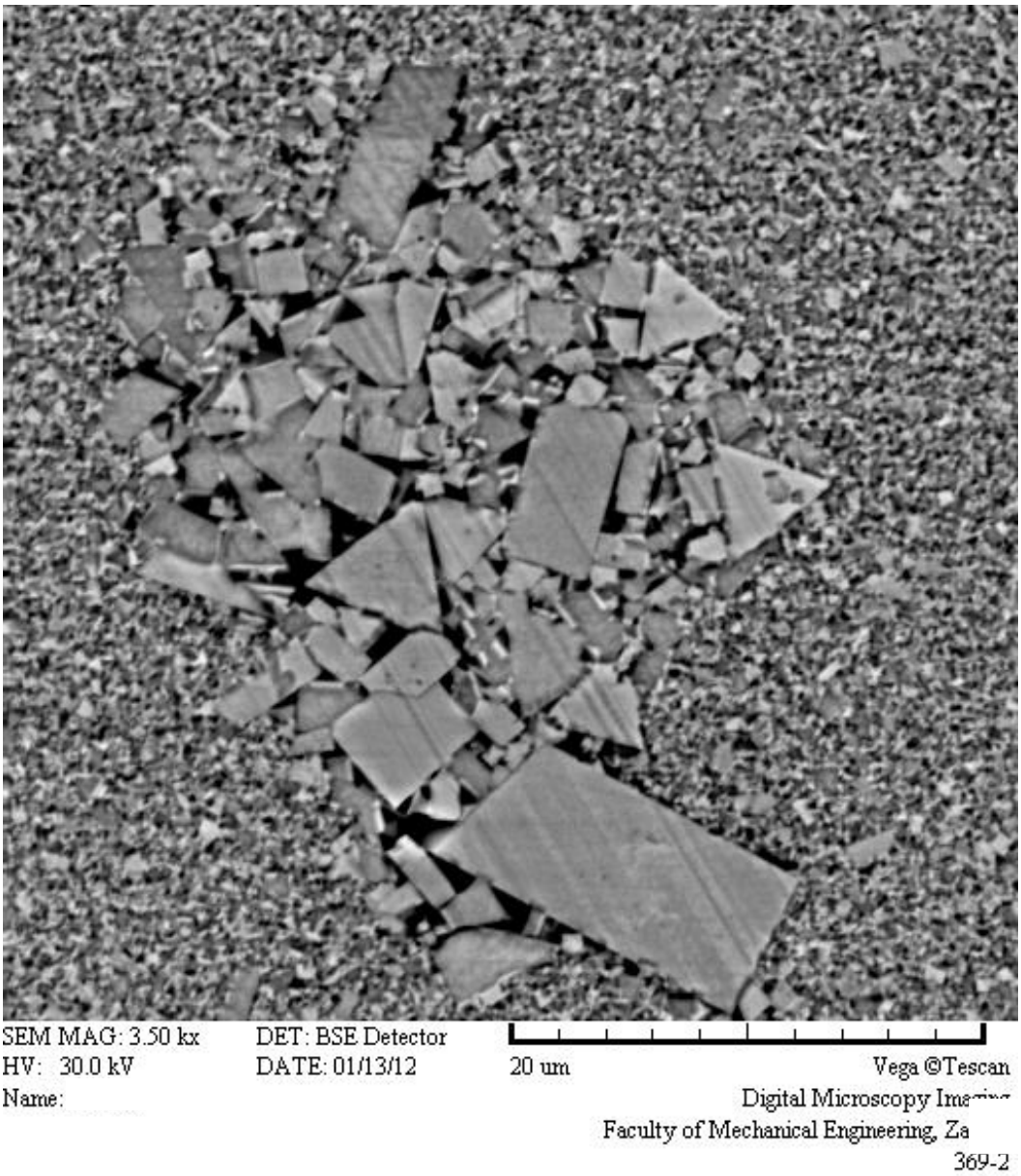


Slika 5.36. - Snimka mikrostrukture pločice SV 1 - 2 na nenagrizenoj površini

Analizom slike 5.36. vidi se da je svako karbidno zrno lako uočljivo. Granice zrna jasno su vidljive i na takvoj snimci može se provesti mjerenje veličine zrna s velikom pouzdanošću u rezultate mjerenja Također, vidljivo je da je mikrostruktura uzorka SV 1 - 2 homogena, sitnozrnata, bez značajnog rasta zrna ili bilo koje druge nepravilnosti u mikrostrukturi. Na temelju provedene analize mikrostrukture može se zaključiti da u slučaju WC-Co tvrdih metala nanoveličine zrna vrijede druge zakonitosti u odnosu na klasične WC-Co tvrde metale te se ne mora strogo držati propisa norme.

Na pojedinim pločicama, kako je već spomenuto, uočene su nepravilnosti u mikrostrukturi. Tako je, primjerice, ustanovljen rast i grupiranje karbida na pločici oznake SV 2 - 3. Općenito, ustanovljeno je da šarža oznake SV 2, koja kao inhibitor rasta zrna sadrži samo

VC, ima izraženiji rast zrna u odnosu na ostale šarže koje uz VC sadrže i Cr_3C_2. Rast i grupiranje karbida uočeni analizom mikrostrukture uzorka SV 2 - 3 prikazani su na slici 5.37.

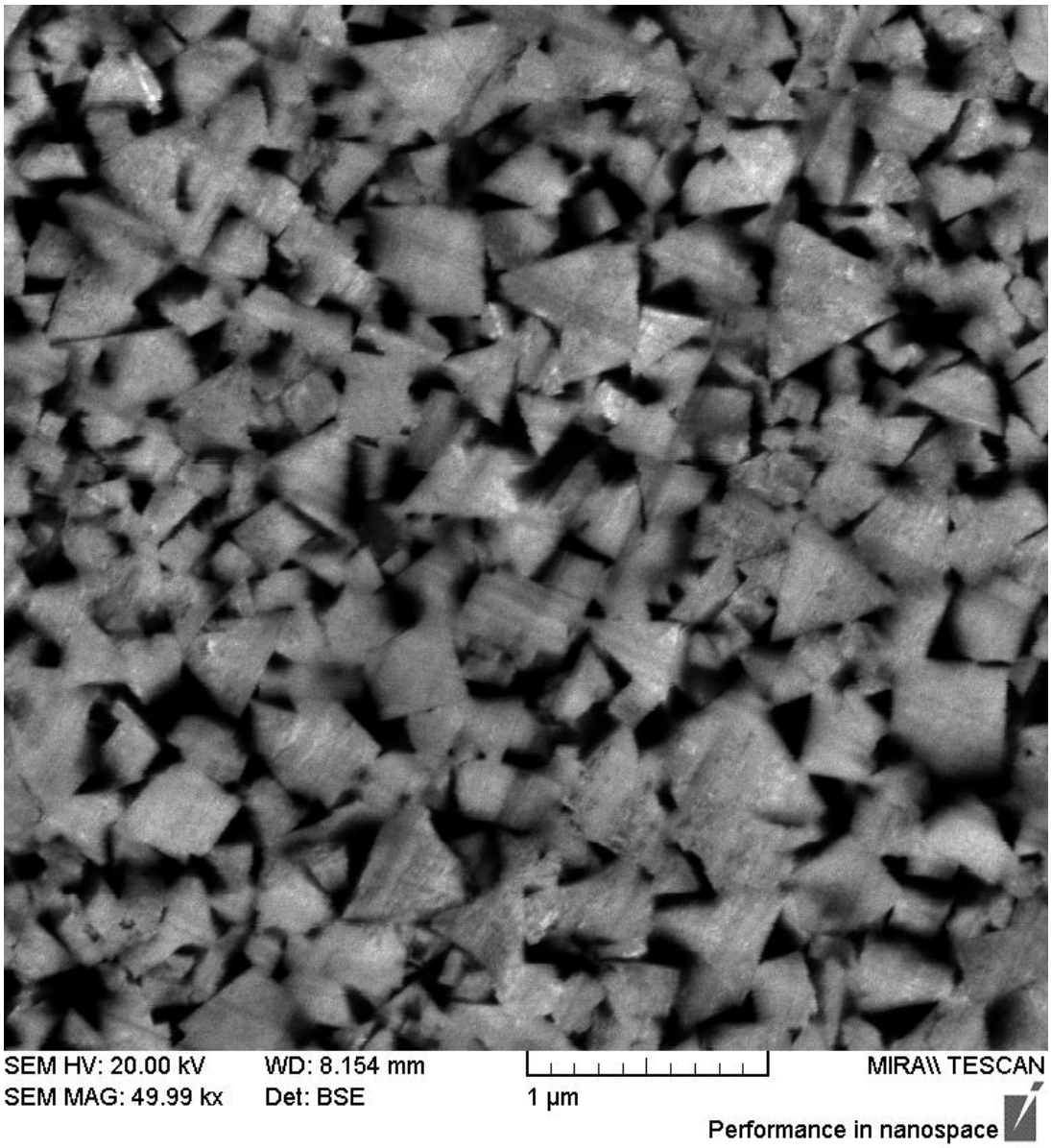


Slika 5.37. - Snimka rasta i grupiranja zrna karbida u mikrostrukturi pločice SV 2 - 3

Rast i grupiranje karbida posljedica su primjene previsoke temperature sinteriranja i predugog vremena držanja na temperaturi sinteriranja. Mehanizmi odgovorni za rast zrna karbida jesu srašćivanje ili pogrubljenje zrna. Gledajući sliku, čini se da su pojedina velika zrna podesila orijentaciju okretanjem i da bi daljnjim držanjem na temperaturi sinteriranja došlo do pomicanja granice zrna, a posljedica toga bio bi daljnji rast.

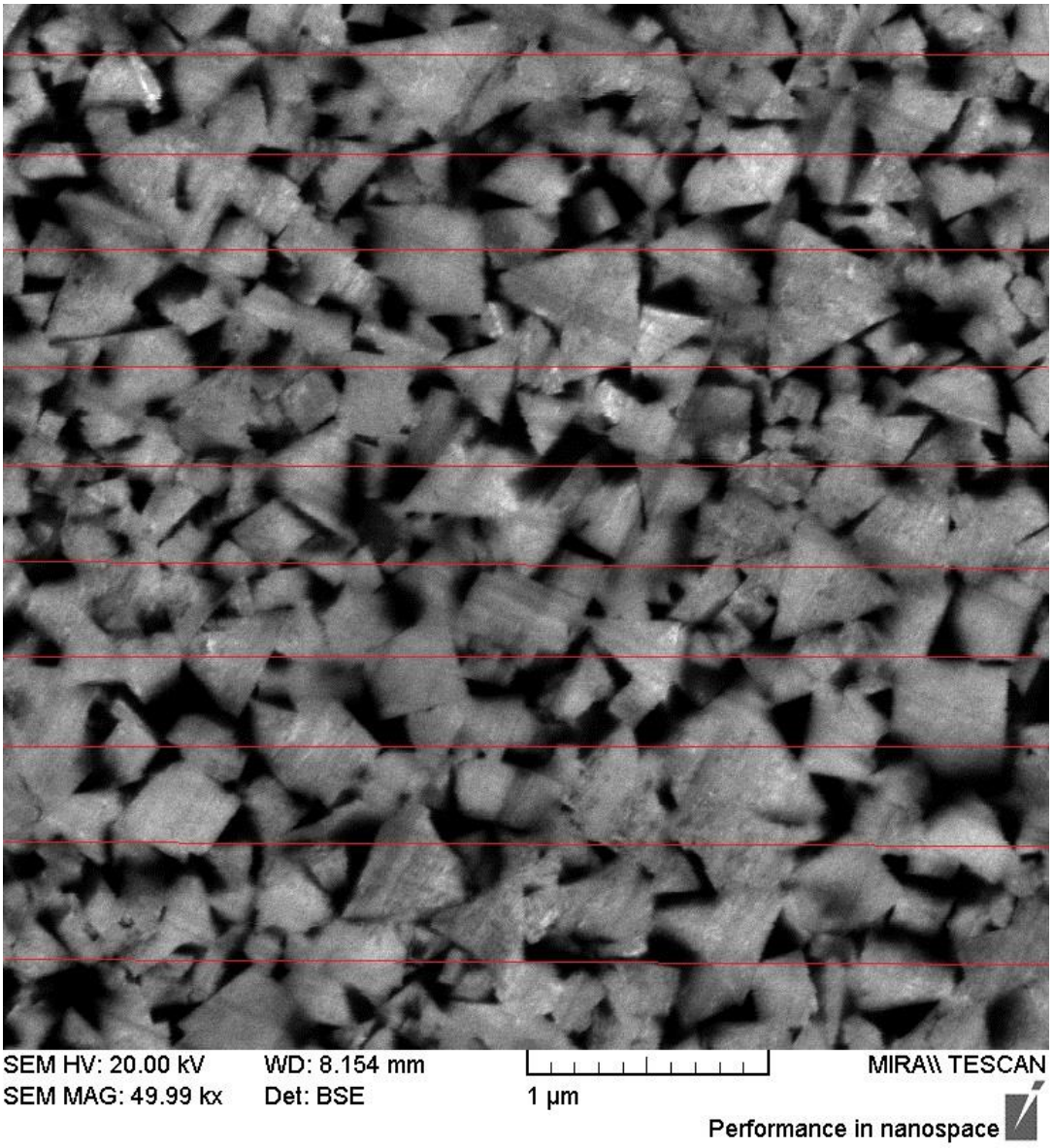
Sljedeći korak u analizi mikrostrukture bilo je određivanje WC veličine zrna uzoraka referentnih pločica tvrdoća po Vickersu. WC veličina zrna određena je linijskom metodom sukladno normi HRN EN ISO 4499-2:2011. Nesigurnost mjerenja veličine zrna linijskom metodom iznosi oko 10 % ako se mjeri na uzorku od 200 do 300 zrna [54]. Postupak određivanja WC veličine zrna sastojao se od nekoliko koraka:

- Analiza uzoraka na FESEM-u i dobivanje snimke mikrostrukture bez tragova poliranja pri povećanju dostatnom da bi se moglo izolirati svako pojedino WC zrno te da bi analiza bila što vjerodostojnija. Analizom slike ustanovljeno je da je optimalno povećanje 50 000 puta pa su sve daljnje analize provedene pri tom povećanju. Snimka mikrostrukture pločice SH 1 - 1 prikazana je na slici 5.38.



Slika 5.38. – Snimka mikrostrukture pločice SH 1 - 1 na FESEM-u

- Obrada snimke mikrostrukture povlačenjem serije paralelnih linija u programskom paketu Image J. Pritom je podešen dostatan razmak između linija kako bi svako pojedino WC zrno bilo presječeno samo jednom linijom. Broj povučenih linija ovisio je o veličini zrna karbida. Obrađena snimka mikrostrukture pločice SH 1 - 1 sa serijom paralelnih linija prikazana je na slici 5.39.



Slika 5.39. – Obrađena snimka mikrostrukture pločice SH 1 - 1

- Određivanje linije presjeka svakoga pojedinog WC zrna i mjerenje njezine duljine u programu Image J. Na temelju izmjerenih duljina pojedinačnih presjeka svakoga pojedinog WC zrna određena je aritmetička sredina linija presjeka na osnovi matematičkog izraza [53]:

$$d_{WC} = \sum_{i=1}^{n} \frac{l_i}{n} \tag{5.3.}$$

gdje je: d_{WC} - aritmetička sredina presjeka zrna karbida, µm; l_i - izmjerena duljina pojedinačnih presjeka, µm; n - broj presječenih WC zrna.

Rezultati mjerenja WC veličine zrna referentnih pločica tvrdoće po Vickersu prikazani su u tablici 5.17.

Tablica 5.17. - Rezultati mjerenja WC veličine zrna

Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Aritmetička sredina linija presjeka, d_{WC}, µm
SV 1	SV 1 - 1	0,200
	SV 1 - 2	0,235
	SV 1 - 3	0,252
SV 2	SV 2 - 1	0,243
	SV 2 - 2	0,255
	SV 2 - 3	0,269
SV 3	SV 3 - 1	0,218
	SV 3 - 2	0,225
	SV 3 - 3	0,241
SV 4	SV 4 - 1	0,162
	SV 4 - 2	0,170
	SV 4 - 3	0,189
SH 1	SH 1 - 1	0,180
	SH 1 - 2	0,192
	SH 1 - 3	0,218
SH 2	SH 2 - 1	0,215
	SH 2 - 2	0,243
	SH 2 - 3	0,248
SH 3	SH 3 - 1	0,200
	SH 3 - 2	0,210
	SH 3 - 3	0,216
SH 4	SH 4 - 1	0,120
	SH 4 - 2	0,125
	SH 4 - 3	0,139

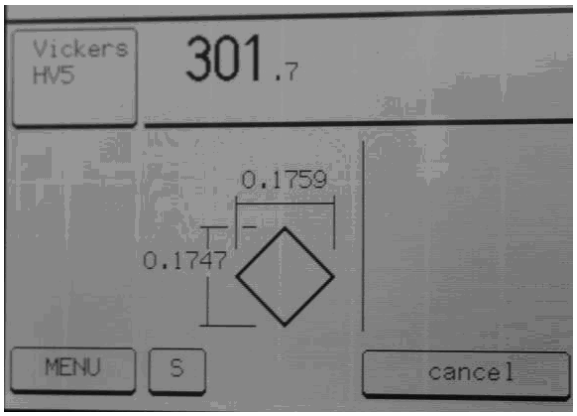
5.3.4 Određivanje mehaničkih svojstava

Određivanje mehaničkih svojstava provedeno je na svim uzorcima referentnih pločica tvrdoće po Vickersu kako bi se ispitao utjecaj odabranih parametara primijenjenih postupaka metalurgije praha, posebice temperature sinteriranja. Poznato je da temperatura sinteriranja utječe na mikrostrukturu i mehanička svojstva WC-Co tvrdih metala. Prethodno provedenom analizom mikrostrukture utvrđeno je da primijenjene temperature sinteriranja znatno utječu na mikrostrukturne karakteristike uzoraka.

Određivanje mehaničkih svojstava sastojalo se od mjerenja tvrdoće i žilavosti referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Mjerenja su provedena u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje na referentnom etalonu tvrdoće, proizvođača Indentec, Velika Britanija, tip: 5030 TKV, serijski broj: 05281, prikazanom na slici 5.40.

Slika 5.40. - Referentni etalon tvrdoće proizvođača Indentec

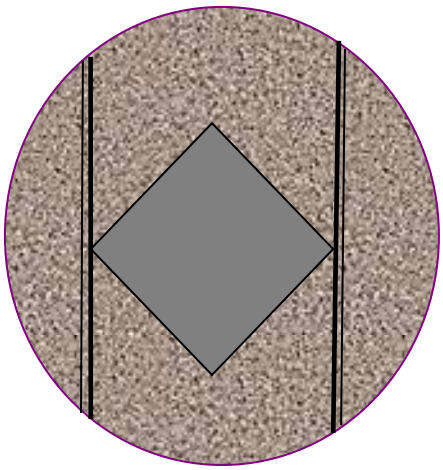
Referentni etalon tvrdoće ostvaruje opterećenje utezima preko polužnog sustava. Sustav za opterećivanje, koji čine utezi odgovarajuće mase, izrađen je na temelju gravimetrijskih mjerenja (ubrzanje sile teže) na mjestu instalacije referentnog etalona tvrdoće [5]. Sastavni dio referentnog etalona tvrdoće jest sustav za očitanje veličine otiska koji čini optički mjerni mikroskop oznake I/G-258, prikazan na slici 5.41.



a) **b)**

Slika 5.41. - Sustav za očitanje veličine otiska I/G-258 referentnog etalona tvrdoće
a) okular sustava za očitanje b) digitalni displej

Mjerni mikroskop sustava I/G-258 podešen je pomoću mjernih linija. Prilikom analize otiska indentacije mjerne linije moraju se podesiti tako da dodiruju rub otiska (slika 5.42.).



Slika 5.42. - Vickersov otisak označen mjernim linijama

Udaljenost između linija predstavlja duljinu dijagonale otiska indentacije koja se očitava na digitalnom displeju mikroskopa. Okular mikroskopa rotira se za 90° kako bi se očitala vrijednost druge dijagonale otiska. Kada je mjerenje izvršeno, vrijednosti obiju dijagonala prikazat će se na digitalnom displeju zajedno s vrijednošću tvrdoće, kao što je prikazano na slici 5.41. b).

5.3.4.1 Mjerenje tvrdoće

Mjerenje tvrdoće provedeno je na svim uzorcima referentnih pločica tvrdoće po Vickersu kako bi se ispitao utjecaj odabranih temperatura sinteriranja na vrijednosti tvrdoće. Mjerenje je provedeno primjenom opterećenja u iznosu od 294 N, što odgovara mjernoj metodi HV30, a sve u svrhu određivanja vrijednosti tvrdoće pri različitim temperaturama sinteriranja te ispitivanja jednolikosti tvrdoće. Rezultati mjerenja tvrdoće pločica SV 1 - 2 i SH 1 - 1 prikazani su u tablici 5.18.

Tablica 5.18. - Izmjerene vrijednosti tvrdoće HV30 pločica SV 1 - 2 i SH 1 - 1

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	294 N	Temperatura	21°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1050 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja

Oznaka uzorka	Redni broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala			Aritmetička sredina izmjerenih dijagonala $\overline{d}$,	Izmjerena vrijednost tvrdoće, HV30	Nejednolikost tvrdoće, U_{rel}, %
		d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm			
SV 1 - 2	1	0,1733	0,1740	0,1737	0,1741	1843,7	0,49
	2	0,1737	0,1751	0,1744		1827,9	
	3	0,1739	0,1733	0,1736		1844,8	
	4	0,1743	0,1746	0,1745		1826,8	
	5	0,1745	0,1742	0,1744		1828,9	
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				8,996		0,00043	
SH 1 - 1	1	0,1706	0,1709	0,1708	0,1708	1906,9	0,26
	2	0,1705	0,1708	0,1707		1909,1	
	3	0,1713	0,1709	0,1711		1900,2	
	4	0,1706	0,1709	0,1708		1909,1	
	5	0,1710	0,1707	0,1709		1904,7	
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00024		5,26	

Mjerenje tvrdoće provedeno je sukladno zahtjevima norme HRN EN ISO 6507-1 koji se odnose na primijenjeno opterećenje, brzinu opterećivanja i vrijeme primjene opterećenja tijekom samog postupka mjerenja čime se ostvaruje pouzdanost rezultata mjerenja, a određivanjem istih na referentnom etalonu tvrdoće ostvaruje se sljedivost mjerenja sve do primarnog etalona tvrdoće. Srednje vrijednosti izmjerenih tvrdoća svih uzoraka referentnih pločica tvrdoće po Vickersu prikazane su u tablicama 5.19. i 5.20.

Tablica 5.19. - Srednje vrijednosti izmjerenih tvrdoća uzoraka dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika

Mjeriteljski uvjeti						**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje		294 N				Temperatura	21°C
Brzina opterećivanja		0,1 mm/s				Tlak	1050 hPa
Vrijeme primjene opterećenja		14 s				Vlažnost	-
Rezultati mjerenja							
Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Aritmetička sredina izmjerenih dijagonala $\bar{d}$, mm	Standardno odstupanje, $s_{x\mathrm{CRM\text{-}2}}$, mm	Srednja vrijednost tvrdoće, HV30	Standardno odstupanje, $s_{x\mathrm{CRM\text{-}2}}$, HV	Nejednolikost tvrdoće, U_{rel}, %	
SV 1	SV 1 - 1	0,1720	0,00030	1879,3	6,642	0,32	
	SV 1 - 2	0,1741	0,00043	1834,4	8,996	0,49	
	SV 1 - 3	0,1757	0,00041	1800,5	8,470	0,48	
SV 2	SV 2 - 1	0,1753	0,00035	1809,4	7,242	0,40	
	SV 2 - 2	0,1777	0,00042	1761,4	8,268	0,53	
	SV 2 - 3	0,1793	0,00027	1730,3	5,198	0,39	
SV 3	SV 3 - 1	0,1650	0,00051	2041,1	12,558	0,76	
	SV 3 - 2	0,1653	0,00030	2034,4	7,425	0,45	
	SV 3 - 3	0,1672	0,00023	1988,2	5,496	0,33	
SV 4	SV 4 - 1	0,1593	0,00034	2196,1	9,292	0,53	
	SV 4 - 2	0,1611	0,00032	2164,9	8,529	0,53	
	SV 4 - 3	0,1626	0,00038	2103,9	9,983	0,62	

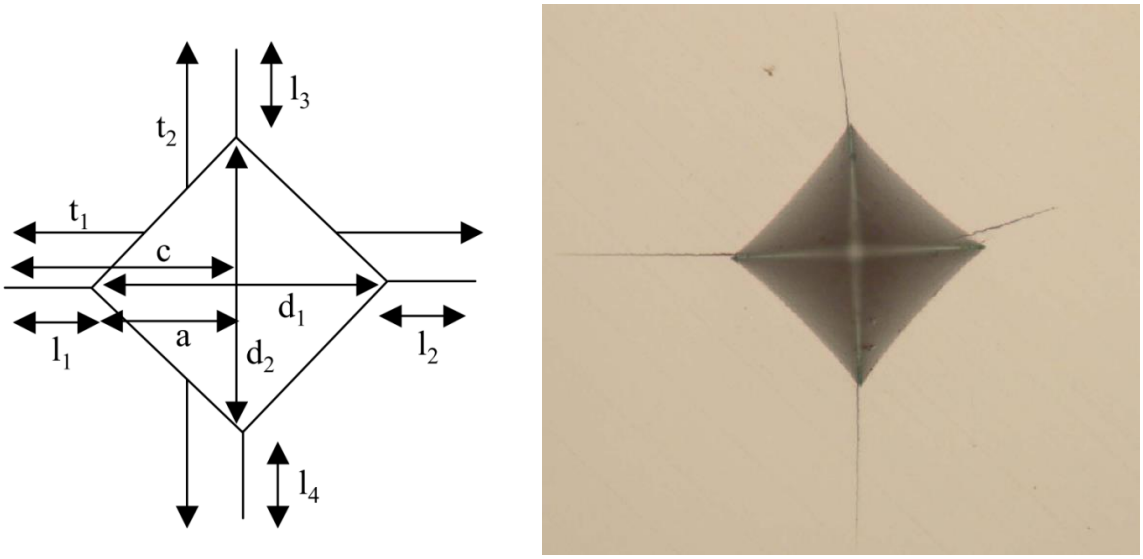
Tablica 5.20. - Srednje vrijednosti izmjerenih tvrdoća uzoraka dobivenih postupkom sinter HIP

Mjeriteljski uvjeti			**Okolišni uvjeti**			
Primijenjeno opterećenje		294 N	Temperatura		21°C	
Brzina opterećivanja		0,1mm/s	Tlak		1050 hPa	
Vrijeme primjene opterećenja		14 s	Vlažnost		-	
Rezultati mjerenja						
Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Aritmetička sredina izmjerenih dijagonala $\bar{d}$, mm	Standardno odstupanje, $s_{x\mathrm{CRM\text{-}2}}$, mm	Srednja vrijednost tvrdoće, HV30	Standardno odstupanje, $s_{x\mathrm{CRM\text{-}2}}$, HV	Nejednolikost tvrdoće, U_{rel}, %
SH 1	SH 1 - 1	0,1708	0,00017	1906,0	3,827	0,26
	SH 1 - 2	0,1720	0,00018	1880,0	4,009	0,26
	SH 1 - 3	0,1734	0,00027	1849,7	5,706	0,37
SH 2	SH 2 - 1	0,1740	0,00031	1836,9	6,438	0,46
	SH 2 - 2	0,1750	0,00032	1816,2	6,548	0,46
	SH 2 - 3	0,1764	0,00029	1786,1	5,910	0,40
SH 3	SH 3 - 1	0,1629	0,00026	2094,8	6,765	0,40
	SH 3 - 2	0,1630	0,00021	2092,5	5,361	0,34
	SH 3 - 3	0,1644	0,00017	2058,3	4,249	0,27
SH 4	SH 4 - 1	0,1564	0,00026	2272,0	7,650	0,38
	SH 4 - 2	0,1564	0,00021	2272,3	6,132	0,32
	SH 4 - 3	0,1581	0,00018	2223,4	5,125	0,51

5.3.4.2 Mjerenje žilavosti

U svrhu određivanja žilavosti primijenjena je metoda po Palmqvistu kojom je istovremeno moguće odrediti vrijednost tvrdoće i žilavosti uzorka na temelju analize otiska indentacije. Mjerenje je provedeno sukladno ISO 28079:2009. Vrijednosti žilavosti određene su mjerenjem duljine pukotina - l_1, l_2, l_3 i l_4 - nastalih na vrhovima Vickersova otiska pri

vrijednosti primijenjenog opterećenja u iznosu od 294 N, što odgovara mjernoj metodi HV30. Vickersov otisak s karakterističnim veličinama prikazan je na slici 5.43.



a) **b)**

Slika 5.43. -Vickersov otisak pri mjerenju žilavosti po Palmqvistu

a) Vickersov otisak s karakterističnim veličinama [55]

b)Vickersov otisak s pukotinama na optičkome mikroskopu

Žilavost po Palmqvistu određena je matematičkim izrazom [54]:

$$W_G = \frac{F}{T} \quad , \quad \text{N/mm} \tag{5.4.}$$

gdje je:

F - primijenjeno opterećenje, N

T - ukupna duljina pukotine, µm.

$T = l_1 + l_2 + l_3 + l_4$

Lomna žilavost po Palmqvistu određena je matematičkim izrazom [54]:

$$W_K = A\sqrt{HV} \times \sqrt{W_G} \quad , \text{MN/m}^{3/2} \tag{5.5.}$$

gdje je:

A - konstanta vrijednosti 0,0028

HV - tvrdoća po Vickersu, N/mm^2 određena matematičkim izrazom [54]:

$$HV = \frac{1{,}8544 \times P}{d^2} \tag{5.6.}$$

gdje je:

P - primijenjeno opterećenje, u ovome slučaju 30 kp

d - srednja vrijednost dijagonale, µm

Na svakoj pločici provedeno je pet mjerenja radi određivanja tvrdoće i žilavosti. Vrijednosti žilavosti po Palmqvistu, W_G, i lomne žilavosti po Palmqvistu, W_K, određene su za sve uzorke referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Rezultati mjerenja žilavosti po Palmqvistu pločica SV 1 - 2 i SH 1 - 1 prikazani su u tablici 5.21.

Tablica 5.21. - Rezultati mjerenja žilavosti po Palmqvistu pločica SV 1 - 2 i SH 1 - 1

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	294 N	Temperatura	21°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1050 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja

Oznaka uzorka	Redni broj mj.	Izmjerena duljina pukotine l_1, µm	l_2, µm	l_3, µm	l_4, µm	Ukupna duljina pukotine T, µm	Žilavost po Palmqvistu W_G, N/mm	W_K, MN/m$^{3/2}$
SV 1 - 2	1	0,1182	0,1090	0,1123	0,1091	0,4486	655,4	9,64
	2	0,1199	0,1110	0,1166	0,1143	0,4618	636,6	9,46
	3	0,1070	0,1145	0,1176	0,1135	0,4526	649,6	9,60
	4	0,1138	0,1116	0,1203	0,1064	0,4521	650,3	9,55
	5	0,0965	0,1114	0,1125	0,1272	0,4476	656,8	9,61
SH 1 - 1	1	0,1216	0,1234	0,1243	0,1196	0,4889	601,3	9,39
	2	0,1204	0,1235	0,1148	0,1124	0,4711	624,1	9,57
	3	0,1232	0,1238	0,1213	0,1184	0,4867	604,1	9,39
	4	0,1238	0,1216	0,1205	0,1182	0,4841	607,3	9,44
	5	0,1233	0,1222	0,1250	0,1173	0,4878	602,7	9,39

Srednje vrijednosti izmjerenih žilavosti po Palmqvistu svih uzoraka referentnih pločica tvrdoće po Vickersu prikazane su u tablicama 5.22. i 5.23.

Tablica 5.22. – Srednje vrijednosti izmjerenih žilavosti uzoraka dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	294 N	Temperatura	21°C
Brzina opterećivanja	0,1 mm/s	Tlak	1050 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja

Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Srednja vrijednost žilavosti po Palmqvist-u, W_G, N/mm	Standardno odstupanje, N/mm	Srednja vrijednost lomne žilavosti po Palmqvist-u, W_K, MN/m$^{3/2}$	Standardno odstupanje, MN/m$^{3/2}$
SV 1	SV 1 - 1	628,9	6,68	9,53	0,05
	SV 1 - 2	649,7	7,97	9,57	0,07
	SV 1 - 3	658,6	5,95	9,55	0,05
SV 2	SV 2 - 1	635,8	13,83	9,40	0,11
	SV 2 - 2	645,2	7,33	9,35	0,06
	SV 2 - 3	665,7	12,21	9,42	0,11
SV 3	SV 3 - 1	521,8	6,46	9,05	0,04
	SV 3 - 2	519,0	7,69	9,01	0,05
	SV 3 - 3	550,6	20,54	9,17	0,18
SV 4	SV 4 - 1	495,3	12,72	9,14	0,13
	SV 4 - 2	501,9	11,31	9,14	0,10
	SV 4 - 3	516,1	10,24	9,14	0,09

Tablica 5.23. – Srednje vrijednosti izmjerenih žilavosti uzoraka dobivenih sinter HIP postupkom

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	294 N	Temperatura	21°C
Brzina opterećivanja	0,1 mm/s	Tlak	1050 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja					
Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Srednja vrijednost žilavosti po Palmqvist-u, W_G, N/mm	Standardno odstupanje, N/mm	Srednja vrijednost lomne žilavosti po Palmqvist-u, W_K, MN/m$^{3/2}$	Standardno odstupanje, MN/m$^{3/2}$
SH 1	SH 1 - 1	607,9	9,3	9,44	0,01
	SH 1 - 2	589,91	5,61	9,22	0,04
	SH 1 - 3	595,3	13,01	9,20	0,10
SH 2	SH 2 - 1	586,4	6,1	9,10	0,07
	SH 2 - 2	603,72	6,33	9,18	0,05
	SH 2 - 3	594,5	3,87	9,04	0,04
SH 3	SH 3 - 1	427,5	6,37	8,30	0,05
	SH 3 - 2	453,7	8,35	8,54	0,09
	SH 3 - 3	462,9	7,08	8,56	0,06
SH 4	SH 4 - 1	394,9	3,59	8,31	0,05
	SH 4 - 2	402,8	6,90	8,39	0,07
	SH 4 - 3	406,7	11,45	8,35	0,13

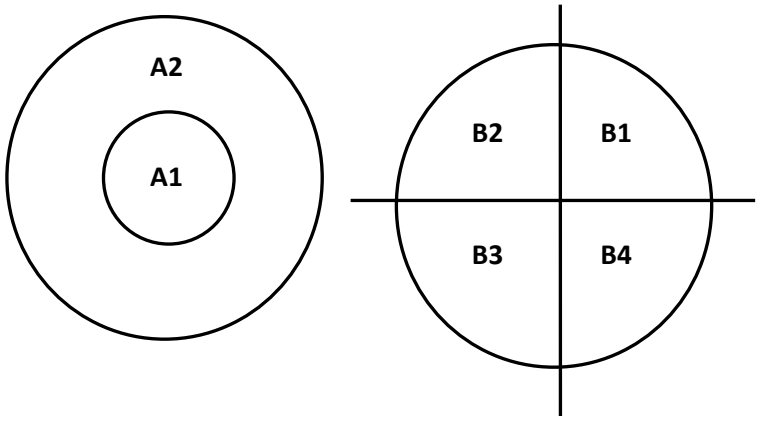
5.4 Ispitivanje mjeriteljskih karakteristika i interkomparacijska mjerenja

Ispitivanje mjeriteljskih karakteristika i interkomparacijska mjerenja provedena su na prethodno odabranim uzorcima referentnih pločica tvrdoće po Vickersu najboljih karakteristika. Ispitivanje mjeriteljskih karakteristika sastojalo se od ispitivanja jednolikosti tvrdoće ispitne površine, mjerenja hrapavosti, planparalelnosti i ravnoće referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Provedeno je nakon završnih etapa obrade - brušenja i poliranja. Kako su sve referentne pločice tvrdoće podvrgnute istom režimu završne obrade, ispitivanje hrapavosti

prikazano je za preliminarnu referentnu pločicu tvrdoće SH 1 - 1 koja je tijekom dosad provedenih ispitivanja odabrana kao optimalna i koja posjeduje najbolje karakteristike.

5.4.1 Ispitivanje jednolikosti tvrdoće

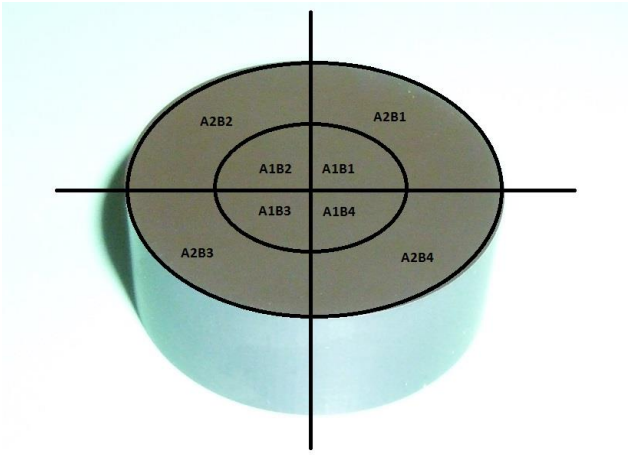
Jednolikost tvrdoće ispitne površine najvažnije je svojstvo koje moraju posjedovati referentne pločice tvrdoće po Vickersu. Mjesto mjerenja na ispitnoj površini ne bi trebalo utjecati na izmjerene vrijednosti tvrdoće u slučaju idealnih pločica. Ipak, dosad je utvrđeno da mjesto mjerenja može utjecati na izmjerene vrijednosti pa se stoga, ovisno o obliku pločice, propisuje mjesto na kojem bi trebalo provesti umjeravanje istih (slika 3.4.). Na temelju rezultata mjerenja tvrdoće prikazanih u poglavlju 5.3.4. može se zaključiti da jednolikost tvrdoće određene na temelju pet otisaka ostvarenih mjernom metodom HV30 zadovoljava zahtjeve norme HRN EN ISO 6507-3 i iznosi manje od 1% tvrdoće referentne pločice. U svrhu detaljnije analize ispitne površine referentnih pločica tvrdoće po Vickersu provedeno je dodatno ispitivanje jednolikosti cijele ispitne površine. Ispitivanje je provedeno na dvama uzorcima referentnih pločica tvrdoće oznaka SH 1 - 1 i SV 1 - 2 koje posjeduju najbolje karakteristike. Upravo zato je ispitna površina referentnih pločica tvrdoće podijeljena na osam podjela: dvije kružne i četiri radijalne, kako je prikazano na slici 5.44.



a) **b)**

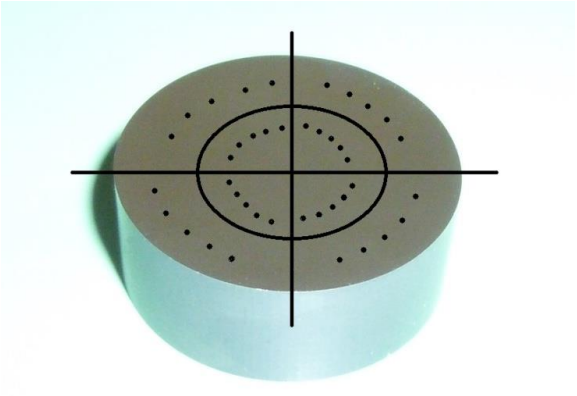
Slika 5.44. - Podjele ispitne površine referentnih pločica tvrdoće
a) kružna podjela b) radijalna podjela

Svaka od osam podjela označena je kako je prikazano na slici 5.45.



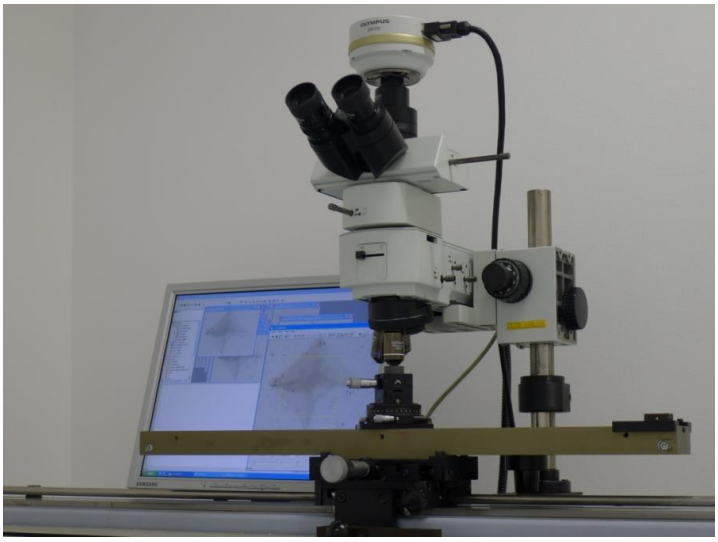
Slika 5.45. - Oznake podjela ispitne površine referentnih pločica tvrdoće

U svakome području provedeno je pet mjerenja tvrdoće primjenom opterećenja u iznosu od 9,807 N, što odgovara mjernoj metodi HV1. Utisnuto je ukupno 40 otisaka raspoređenih preko cijele ispitne površine (slika 5.46.) na temelju kojih su doneseni zaključci o jednolikosti tvrdoće ispitne površine i utjecaju pojedinih mjesta mjerenja na izmjerene vrijednosti tvrdoće. Mjerenje tvrdoće provedeno je sukladno normi HRN EN ISO 6507-1:2005 na referentnom etalonu tvrdoće, prethodno prikazanom na slici 5.40.



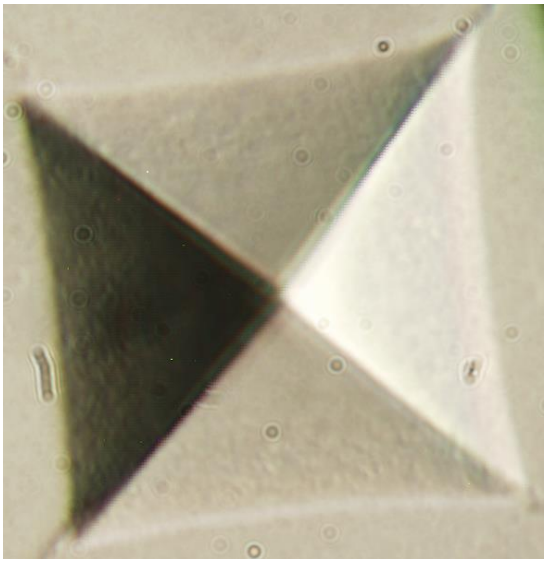
Slika 5.46. - Ispitna površina s otiscima indentacije

Kako bi se postigla što preciznija analiza otisaka indentacije, otisci su naknadno analizirani na 1D sustav za umjeravanje preciznih mjernih skala u Nacionalnom laboratoriju za duljinu Fakulteta strojarstva i brodogradnje. 1D sustav za umjeravanje preciznih mjernih skala prikazan je na slici 5.47.



Slika 5.47. - 1D sustav za umjeravanje preciznih mjernih skala

A 1D sustav za umjeravanje preciznih mjernih skala u Nacionalnom laboratoriju za duljinu sastoji se od jednoosnoga sustava vođenja, mikroskopa s optičkim povećanjem do 200x s ugrađenom visokokvalitetnom CCD kamerom i laserskog interferometra za mjerenje ostvarenih pomaka. Kamera je spojena na računalo programskim paketom Olympus DP-BSW Manager koji omogućuje preuzimanje i obradu slike s kamere. Kamera sadrži CCD čip koji ima 145 000 000 piksela i sustav progresivnog skeniranja. Za potrebe mjerenja dijagonale otisaka referentnih pločica tvrdoće po Vickersu razvijen je softverski paket za analizu slike otisaka, pri čemu se duljina dijagonala otisaka izražava u pikselima. Duljina jednog piksela, za određeno povećanje, umjerena je korištenjem NPL 2D etalona i laserskog interferometra. Umjeravanje je provedeno mjerenjem dimenzija određenih značajki (debljina linija, širina i razmak kvadratnih mreža) na NPL 2D etalonu korištenjem laserskog interferometra. Potom je na snimljenim slikama, primjenom navedenog softvera, utvrđen broj piksela na mjerenim značajkama. Pritom je primijenjen isti mjerni postupak (ručna selekcija početka i kraja značajke) koji je poslije korišten za mjerenje dimenzija etalona tvrdoće. Mjerenje dimenzije određene značajke, kao i mjerenje broja piksela na snimci te značajke, provedeno je deset puta, nakon čega su izračunate odgovarajuće srednje vrijednosti. Iznos duljine jednog piksela za određeno povećanje potom je izražen kao: (duljina mjerene značajke) / (broj piksela). Snimka Vickersova otiska HV1 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala prikazana je na slici 5.48.



Slika 5.48. - Vickersov otisak HV1 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Rezultati mjerenja tvrdoće uzorka SH 1 - 1 izračunatih na temelju analize otiska indentacije na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala prikazani su u tablici 5.24. U tablici 5.24. prikazane su očitane vrijednosti dijagonala d_1 i d_2 na temelju kojih je određena srednja vrijednost dijagonale d svakog otiska indentacije. Vrijednosti tvrdoće svakog otiska određene su na temelju matematičkog izraza 2.2. Također u tablici su prikazane vrijednosti nejednolikosti tvrdoće U_{rel} svake od podjela pločice SH 1 - 1. Ispitivanje jednolikosti ispitne površine provedeno je i na pločici oznake SV 1 - 2 dobivene postupkom sinteriranja u atmosferi vodika radi usporedbe jednolikosti tvrdoća ispitnih površina dobivenih različitim postupcima metalurgije praha. Rezultati mjerenja tvrdoće pločice SV 1 - 2 izračunatih na temelju analize otiska indentacije na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala prikazani su u tablici P - 5.1. u prilogu.

Tablica 5.24. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 uzorka SH 1 - 1 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	9,807 N	Temperatura	21±1°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1045 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja

Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm	Aritmetička sredina dijagonala $\bar{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1	Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
A1B1	1	0,03105	0,03106	0,03106	0,03110	1922,9	1917,0	**0,39**
	2	0,03108	0,03118	0,03113		1913,7		
	3	0,03118	0,03117	0,03118		1908,2		
	4	0,03111	0,03101	0,03106		1922,3		
	5	0,03116	0,03103	0,03110		1918,0		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00005		6,197		
A1B2	1	0,03095	0,03101	0,03098	0,03105	1932,3	1923,4	**0,50**
	2	0,03110	0,03099	0,03105		1924,2		
	3	0,03116	0,03102	0,03109		1918,6		
	4	0,03112	0,03115	0,03114		1913,1		
	5	0,03096	0,03105	0,03101		1929,1		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00006		7,774		
A1B3	1	0,03101	0,03097	0,03099	0,03107	1931,0	1921,6	**0,53**
	2	0,03106	0,03102	0,03104		1924,8		
	3	0,03116	0,03115	0,03116		1910,6		
	4	0,03119	0,0311	0,03115		1911,8		
	5	0,03111	0,03089	0,03100		1929,8		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00008		9,766		

Tablica 5.24. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 uzorka SH 1 - 1 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Mjeriteljski uvjeti								**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje				9,807 N				Temperatura	21±1°C
Brzina opterećivanja				0,1mm/s				Tlak	1045 hPa
Vrijeme primjene opterećenja				14 s				Vlažnost	-
Rezultati mjerenja									
Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala			Aritmetička sredina dijagonala $\bar{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1		Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
		d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm					
A1B4	1	0,0311	0,03112	0,03111	0,03106	1916,1		1923,0	**0,55**
	2	0,03118	0,03103	0,03111		1916,8			
	3	0,03089	0,03103	0,03096		1934,8			
	4	0,03115	0,03111	0,03113		1913,7			
	5	0,03095	0,03099	0,03097		1933,5			
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00008		10,263			
A2B1	1	0,03100	0,03099	0,03100	0,03100	1930,4		1929,4	**0,58**
	2	0,03105	0,03110	0,03108		1920,5			
	3	0,03101	0,03112	0,03107		1921,7			
	4	0,03098	0,03081	0,03090		1942,9			
	5	0,03099	0,03098	0,03099		1931,6			
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00007		9,049			
A2B2	1	0,03099	0,03081	0,03090	0,03103	1942,3		1926,4	**0,56**
	2	0,03112	0,03102	0,03107		1921,1			
	3	0,03110	0,03096	0,03103		1926,0			
	4	0,03115	0,03100	0,03108		1920,5			
	5	0,03111	0,03101	0,03106		1922,3			
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00007		9,116			

Tablica 5.24. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 uzorka SH 1 - 1 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	9,807 N	Temperatura	21±1°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1045 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja

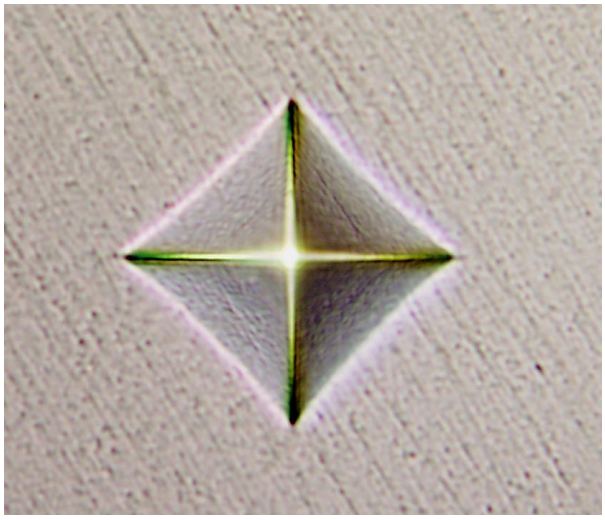
Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm	Aritmetička sredina dijagonala $\bar{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1	Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
A2B3	1	0,03100	0,03098	0,03099	0,03100	1931,0	1929,4	**0,60**
	2	0,03105	0,03111	0,03108		1919,8		
	3	0,03101	0,03112	0,03107		1921,7		
	4	0,03098	0,03081	0,03090		1942,9		
	5	0,03099	0,03098	0,03099		1931,6		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00007		9,228		
A2B4	1	0,03106	0,03106	0,03106	0,03110	1922,3	1916,9	**0,32**
	2	0,03108	0,03118	0,03113		1913,7		
	3	0,03115	0,03117	0,03116		1910,0		
	4	0,03111	0,03104	0,03108		1920,5		
	5	0,03116	0,03103	0,03110		1918,0		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00004		5,030		

5.4.1.1 Interkomparacijska mjerenja

U svrhu provjere rezultata mjerenja dijagonala otisaka na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala provedena su interkomparacijska mjerenja. Interkomparacijska mjerenja provedena su u Physikalisch Technische Bundesanstalt, PTB-u, na primarnom etalonu mikrotvrdoće proizvođača Shimadzu Corporation Kyoto, Japan; tip: HMV-2000, serijski broj: 660142-18, prikazanom na slici 5.49.

Slika 5.49. - Primarni etalon mikrotvrdoće u PTB-u

Primarni etalon mikrotvrdoće ostvaruje silu direktno pomoću utega koji imaju koncentrične provrte kroz koje prolazi središnja osovina za ostvarivanje opterećenja. Opterećenje se prenosi s centralne osovine izravno na indentor pomoću osovine na prijenos opterećenja. Tvrdomjer posjeduje mikroskop s ugrađenom visokokvalitetnom CCD kamerom Olympus DP70, s CCD čipom koji ima 145 000 000 piksela i sustav progresivnog skeniranja. Za potrebe mjerenja dijagonala otiska kamera je spojena na računalo koje omogućuje preuzimanje i obradu slike s kamere. Otisci indentacije analizirani su pri povećanju 500 puta. Vickersov otisak HV1 analiziran u programu za mjerenje veličine otiska primarnog etalona tvrdoće prikazan je na slici 5.50.



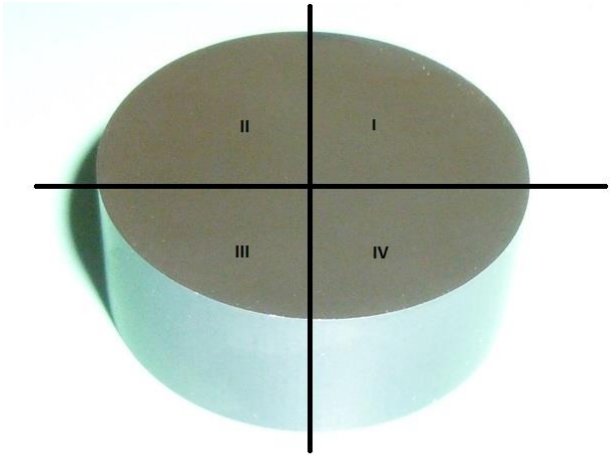
Slika 5.50. - Snimka Vickers otiska HV 1 na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Kako je vidljivo sa slike 5.50. rubovi Vickersova otiska vrlo su jasno definirani, a to znatno utječe na pouzdanost izmjerenih rezultata.

Ispitivanje jednolikosti ispitne površine na primarnom etalonu mikrotvrdoće provedeno je na pločicama oznaka SH 1 - 1 i SV 1 - 2 dobivenih različitim postupcima metalurgije praha. Interkomparacijska mjerenja provedena su radi interkomparacije rezultata mjerenja prethodno provedenih u laboratorijima LIMS-a i LFSB-a na obe pločice, ali i zbog usporedbe jednolikosti tvrdoća ispitnih površina pločica dobivenih različitim postupcima metalurgije praha. Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 pločica SH 1 - 1 i SV 1 - 2, izračunatih na temelju mjerenja dijagonala otisaka na primarnom etalonu mikrotvrdoće u PTB-u, prikazani su u tablicama P - 5.2. i P - 5.3. u prilogu.

5.4.2 Ispitivanje hrapavosti površine

Maksimalna hrapavost, R_a , ispitne površine referentnih pločica tvrdoće po Vickersu sukladno normi ISO EN 6507-3 ne smije biti veća od 0,05 µm, a nalijegajuća 0,8 µm. Radi ispitivanja hrapavosti ispitna je površina referentnih pločica tvrdoće po Vickersu podijeljena na četiri područja, kako je prikazano na slici 5.51.



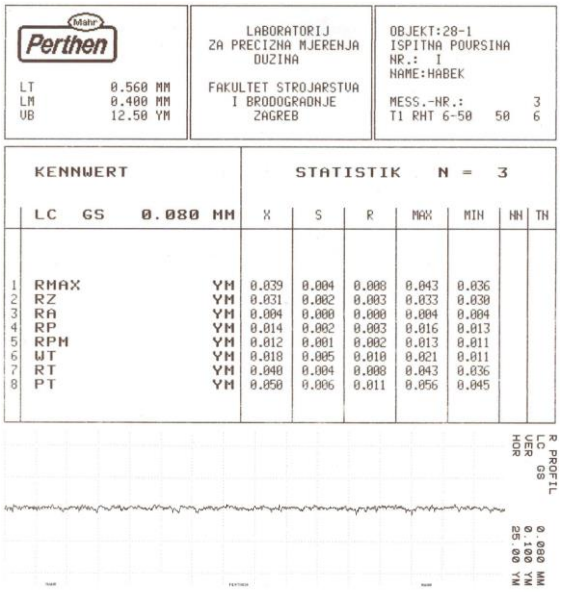
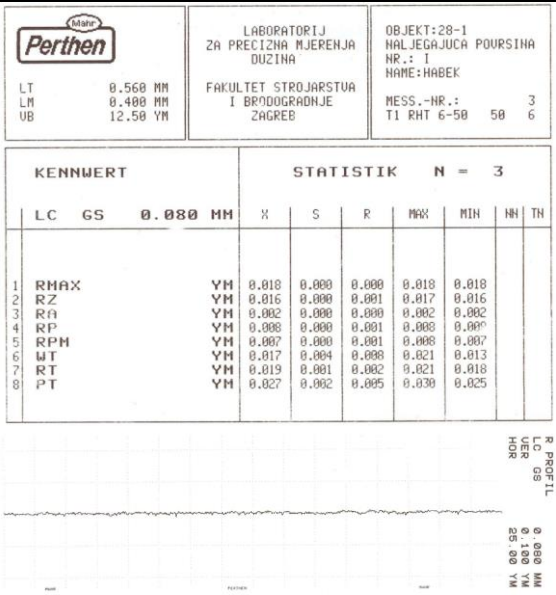
Slika 5.51. - Podjela ispitne površine pločice SH 1 - 1 u svrhu ispitivanja hrapavosti

U svakome području provedeno je mjerenje hrapavosti R_a. Tri mjerenja provedena su na svakom mjestu. Duljina uzorkovanja iznosila je 0,08 mm. Ispitivanje hrapavosti površine provedeno je u Nacionalnom laboratoriju za duljinu Fakulteta strojarstva i brodogradnje na uređaju za ispitivanje hrapavosti površina proizvođača Feinprüf, tip Perthometer S8P, koji je prikazan na slici 5.52.

Slika 5.52. - Uređaj za ispitivanje hrapavosti površina [5]

Prilikom mjerenja hrapavosti izmjeren je čitav niz karakterističnih veličina. Veličina koja je relevantna i pokazuje zadovoljava li referentna pločica tvrdoće po Vickersu zahtjeve norme jest vrijednost R_a koja predstavlja srednje aritmetičko odstupanje mjernog profila i aritmetički je prosjek apsolutne ordinatne vrijednosti na dužini uzorka. Preslika rezultata ispitivanja hrapavosti ispitne i nalijegajuće površine referentne pločice tvrdoće oznake SH 1 - 1 prikazani su u tablici 5.25.

Tablica 5.25. - Preslika rezultata mjerenja hrapavosti pločice SH 1 - 1

Mj	Ispitna površina	Nalijegajuća površina
1.		

Mahr Perthen

LT 0.560 MM
LM 0.400 MM
VB 12.50 YM

LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB

OBJEKT:28-1
ISPITNA POVRSINA
NR.: I
NAME:HABEK
MESS.-NR.: 3
T1 RHT 6-50 50 6

KENNWERT — STATISTIK N = 3

LC GS 0.080 MM

			X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	0.039	0.004	0.008	0.043	0.036		
2	RZ	YM	0.031	0.002	0.003	0.033	0.030		
3	RA	YM	0.004	0.000	0.000	0.004	0.004		
4	RP	YM	0.014	0.002	0.003	0.016	0.013		
5	RPM	YM	0.012	0.001	0.002	0.013	0.011		
6	WT	YM	0.018	0.005	0.010	0.021	0.011		
7	RT	YM	0.040	0.004	0.008	0.043	0.036		
8	PT	YM	0.050	0.006	0.011	0.056	0.045		

R PROFIL LC GS VER HOR 0.080 MM 0.100 YM 25.00 YM

Mahr Perthen

LT 0.560 MM
LM 0.400 MM
VB 12.50 YM

LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB

OBJEKT:28-1
NALJEGAJUCA POVRSINA
NR.: I
NAME:HABEK
MESS.-NR.: 3
T1 RHT 6-50 50 6

KENNWERT — STATISTIK N = 3

LC GS 0.080 MM

			X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	0.018	0.000	0.000	0.018	0.018		
2	RZ	YM	0.016	0.000	0.001	0.017	0.016		
3	RA	YM	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002		
4	RP	YM	0.008	0.000	0.001	0.008	0.007		
5	RPM	YM	0.007	0.000	0.001	0.008	0.007		
6	WT	YM	0.017	0.004	0.008	0.021	0.013		
7	RT	YM	0.019	0.001	0.002	0.021	0.018		
8	PT	YM	0.027	0.002	0.005	0.030	0.025		

R PROFIL LC GS VER HOR 0.080 MM 0.100 YM 25.00 YM

Tablica 5.25. - Preslika rezultata mjerenja hrapavosti pločice SH 1 - 1

Mj	Ispitna površina	Nalijegajuća površina
2.	Perthen LT 0.560 MM LM 0.400 MM VB 12.50 YM LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB OBJEKT:28-1 ISPITNA POVRSINA NR.: II NAME:HABEK MESS.-NR.: 3 T1 RHT 6-50 50 6 KENNWERT / STATISTIK N = 3 LC GS 0.080 MM 1 RMAX YM 0.036 0.032 0.056 0.072 0.017 2 RZ YM 0.020 0.007 0.011 0.027 0.016 3 RA YM 0.002 0.000 0.001 0.002 0.002 4 RP YM 0.026 0.032 0.056 0.063 0.007 5 RPM YM 0.010 0.006 0.011 0.018 0.006 6 WT YM 0.010 0.008 0.014 0.019 0.005 7 RT YM 0.039 0.035 0.060 0.079 0.018 8 PT YM 0.047 0.031 0.060 0.082 0.023 R PROFIL LC GS VER HOR 0.080 MM 0.100 YM 25.00 YM	Perthen LT 0.560 MM LM 0.400 MM VB 12.50 YM LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB OBJEKT:28-1 NALJEGAJUCA POVRSINA NR.: II NAME:HABEK MESS.-NR.: 3 T1 RHT 6-50 50 6 KENNWERT / STATISTIK N = 3 LC GS 0.080 MM 1 RMAX YM 0.021 0.011 0.019 0.034 0.014 2 RZ YM 0.015 0.002 0.005 0.018 0.013 3 RA YM 0.002 0.000 0.001 0.002 0.002 4 RP YM 0.010 0.005 0.009 0.016 0.007 5 RPM YM 0.007 0.001 0.002 0.008 0.006 6 WT YM 0.013 0.001 0.002 0.014 0.011 7 RT YM 0.021 0.011 0.019 0.034 0.014 8 PT YM 0.027 0.007 0.012 0.034 0.022 R PROFIL LC GS VER HOR 0.080 MM 0.100 YM 25.00 YM
3.	Perthen LT 0.560 MM LM 0.400 MM VB 12.50 YM LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB OBJEKT:28-1 ISPITNA POVRSINA NR.: III NAME:HABEK MESS.-NR.: 3 T1 RHT 6-50 50 6 KENNWERT / STATISTIK N = 3 LC GS 0.080 MM 1 RMAX YM 0.036 0.007 0.014 0.043 0.029 2 RZ YM 0.027 0.002 0.004 0.028 0.024 3 RA YM 0.004 0.000 0.001 0.004 0.003 4 RP YM 0.016 0.004 0.007 0.021 0.014 5 RPM YM 0.010 0.000 0.001 0.011 0.010 6 WT YM 0.012 0.006 0.011 0.018 0.008 7 RT YM 0.039 0.004 0.008 0.043 0.034 8 PT YM 0.044 0.007 0.014 0.058 0.037 R PROFIL LC GS VER HOR 0.080 MM 0.100 YM 25.00 YM	Perthen LT 0.560 MM LM 0.400 MM VB 12.50 YM LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB OBJEKT:28-1 NALJEGAJUCA POVRSINA NR.: III NAME:HABEK MESS.-NR.: 3 T1 RHT 6-50 50 6 KENNWERT / STATISTIK N = 3 LC GS 0.080 MM 1 RMAX YM 0.019 0.004 0.008 0.022 0.014 2 RZ YM 0.016 0.002 0.005 0.018 0.013 3 RA YM 0.002 0.000 0.001 0.002 0.002 4 RP YM 0.008 0.001 0.002 0.009 0.008 5 RPM YM 0.007 0.001 0.002 0.008 0.006 6 WT YM 0.007 0.002 0.004 0.010 0.006 7 RT YM 0.020 0.003 0.006 0.022 0.016 8 PT YM 0.023 0.000 0.001 0.024 0.023 R PROFIL LC GS VER HOR 0.080 MM 0.100 YM 25.00 YM
4.	Perthen LT 0.560 MM LM 0.400 MM VB 12.50 YM LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB OBJEKT:28-1 ISPITNA POVRSINA NR.: IV NAME:HABEK MESS.-NR.: 3 T1 RHT 6-50 50 6 KENNWERT / STATISTIK N = 3 LC GS 0.080 MM 1 RMAX YM 0.036 0.010 0.019 0.046 0.027 2 RZ YM 0.026 0.004 0.008 0.031 0.022 3 RA YM 0.003 0.000 0.001 0.004 0.003 4 RP YM 0.018 0.009 0.016 0.028 0.012 5 RPM YM 0.011 0.001 0.002 0.012 0.010 6 WT YM 0.015 0.010 0.020 0.026 0.006 7 RT YM 0.038 0.009 0.018 0.046 0.028 8 PT YM 0.042 0.009 0.016 0.047 0.031 R PROFIL LC GS VER HOR 0.080 MM 0.100 YM 25.00 YM	Perthen LT 0.560 MM LM 0.400 MM VB 12.50 YM LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB OBJEKT:28-1 NALJEGAJUCA POVRSINA NR.: IV NAME:HABEK MESS.-NR.: 3 T1 RHT 6-50 50 6 KENNWERT / STATISTIK N = 3 LC GS 0.080 MM 1 RMAX YM 0.014 0.000 0.001 0.014 0.014 2 RZ YM 0.012 0.001 0.002 0.013 0.011 3 RA YM 0.002 0.000 0.000 0.002 0.002 4 RP YM 0.007 0.001 0.002 0.008 0.006 5 RPM YM 0.006 0.000 0.001 0.006 0.005 6 WT YM 0.010 0.007 0.012 0.018 0.005 7 RT YM 0.015 0.001 0.002 0.016 0.014 8 PT YM 0.021 0.007 0.013 0.030 0.017 R PROFIL LC GS VER HOR 0.080 MM 0.100 YM 25.00 YM

Rezultati mjerenja hrapavosti ispitne i nalijegajuće površine prikazani su u tablici 5.26.

Tablica 5.26. - Rezultati mjerenja hrapavosti površina pločice SH 1 - 1

Oznaka uzorka	Mjerno mjesto	Izmjerena hrapavost	
		Ispitna R_a, µm	Nalijegajuća R_a, µm
SH 1 - 1	I.	0,004	0,002
	II.	0,002	0,002
	III.	0,004	0,002
	IV.	0,003	0,002

Na temelju provedenih mjerenja vidljivo je da se hrapavost nalijegajuće i ispitne površine gotovo ne razlikuje. Maksimalna izmjerena hrapavost ispitne površine R_a iznosi 0,004 µm, dok je kod nalijegajuće površine izmjerena vrijednost R_a uočena na svim mjernim mjestima jednaka i iznosi 0,002 µm. Izmjerene vrijednosti zadovoljavaju zahtjeve norme, tj. znatno su bolje od zahtijevanih vrijednosti. Razlog maloj razlici u hrapavosti ispitne i nalijegajuće površine jest jednaka završna obrada, brušenje i poliranje. Kako je riječ o preliminarnim uzorcima referentnih pločica na kojima je bilo potrebno provesti analizu poroziteta, mikrostrukture, mjerenje tvrdoće i ispitivanje mjeriteljskih karakteristika - obje su površine završno obrađene kako bi bile reprezentativne za sva navedena ispitivanja.

5.4.3 Provjera planparalelnosti površine

Ispitivanja planparalelnosti površine ispitne i nalijegajuće površine provedeno je u Nacionalnom laboratoriju za duljinu Fakulteta strojarstva i brodogradnje na uređaju za usporedno mjerenje PGM proizvođača Mahr MU 41-363, vrsta: 826 E, serijski broj: 08148, prikazanom na slici 5.5.

Slika 5.53. - Uređaj za mjerenje planparalelnosti površine [5]

Maksimalna pogreška planparalelnosti ispitne i nalijegajuće površine ne smije biti veća od 0,010 mm na mjernoj duljini od 50 mm [6]. Kako je riječ o preliminarnoj referentnoj pločici tvrdoće promjera oko 20 mm, mjerna duljina nije mogla iznositi 50 mm, kako je određeno normom. Mjerenja su provedena na mjernim područjima označenim na slici 5.51., a mjerna duljina na svakomu pojedinom području iznosila je 0,25 mm. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 5.27.

Tablica 5.27. - Rezultati mjerenja planparalelnosti pločice SH 1 - 1

Oznaka uzorka	Mjerno mjesto	Zahtijevana vrijednost, µm	Izmjerene vrijednosti			Srednja vrijednost, µm
			µm	µm	µm	
SH 1 - 1	I.	10	4,24	2,90	0,10	2,41
	II.	10	0,56	3,55	3,93	2,68
	III.	10	6,50	7,84	2,61	5,65
	IV.	10	2,62	3,00	2,36	2,66

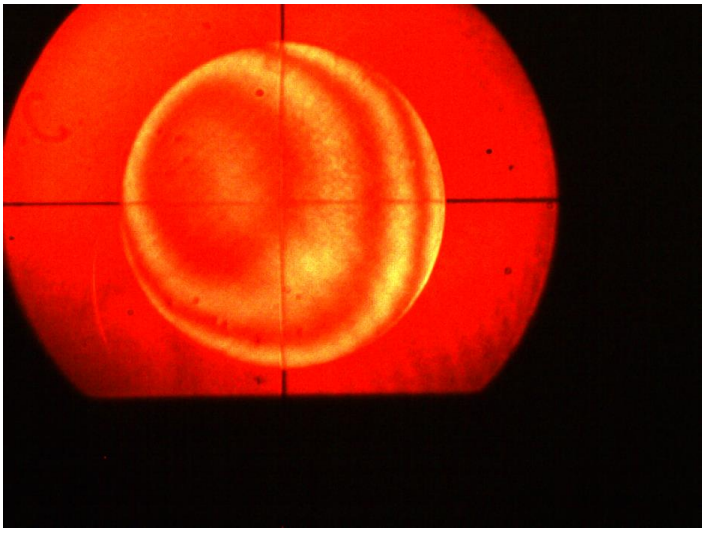
Na temelju provedenih mjerenja vidljivo je da planparalelnost ispitne i nalijegajuće površine zadovoljava zahtjeve norme EN ISO 6507-3 i da je znatno manja od zahtijevanih vrijednosti. Najveće odstupanje uočeno je na III. mjernomu mjestu gdje najveća izmjerena vrijednost iznosi 7,84 µm, a srednja vrijednost izmjerene planparalelnosti 5,65 µm.

5.4.4 Provjera ravnoće površine

Maksimalno odstupanje ravnoće ispitne i nalijegajuće površine ne smije biti veće od 0,005 mm [6]. Mjerenje odstupanja od ravnoće površine provedeno je u Nacionalnom laboratoriju za duljinu Fakulteta strojarstva i brodogradnje na interferencijskom mikroskopu proizvođača Carl Zeiss, prikazanom na slici 5.54.

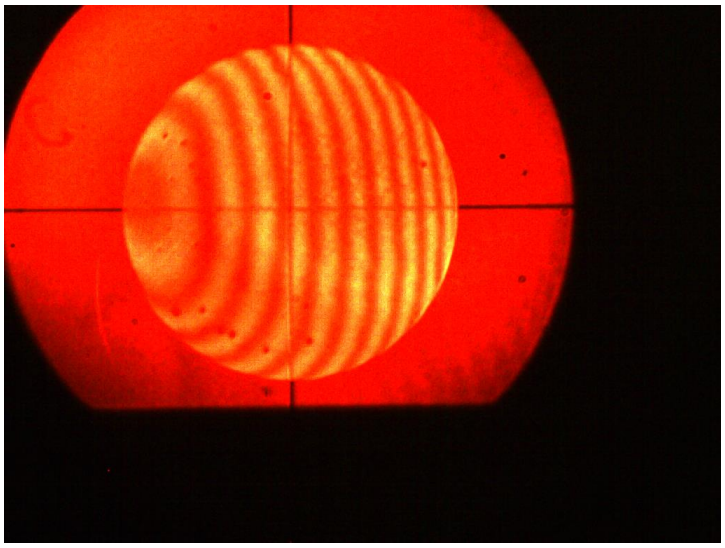
Slika 5.54. - Interferencijski mikroskop za provjeru ravnoće površine [5]

Interferogram površina referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1 prikazan je na slikama 5.55. i 5.56.



Slika 5.55. - Snimka interferograma površine pločice SH 1 - 1

Slika 5.55. prikazuje interferogram s najmanjim brojem pruga. Vidljive su tri pruge gdje svaka pruga iznosi 316 nm. Ukupno odstupanje ravnoće ispitne i nalijegajuće površine iznosi 0,95 mikrometara, što je znatno manje od zahtijevane vrijednosti.



Slika 5.56. - Snimka interferograma topografije površine pločice SH 1 - 1

Slika 5.56. prikazuje da je površina cilindrično konveksna duž horizontalne osi.

5.5 Određivanje mjerne nesigurnosti umjeravanja referentnih pločica tvrdoće

Jedan od ciljeva prilikom razvoja referentnih pločica tvrdoće po Vickersu jest smanjenje mjerne nesigurnosti umjeravanja kao posljedica poboljšanja jednolikosti tvrdoće ispitne površine. Smanjenje mjerne nesigurnosti umjeravanja referentnih pločica tvrdoće po Vickersu pridonosi smanjenju mjerne nesigurnosti umjeravanja tvrdomjera, a posljedično tome i ukupnoj mjernoj nesigurnosti mjerenja tvrdoće. Mjerna nesigurnost umjeravanja referentnih pločica tvrdoće po Vickersu određena je na temelju prethodno provedenih mjerenja tvrdoće u svrhu ispitivanja jednolikosti tvrdoće na referentnom etalonu tvrdoće i 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala, te primarnom etalonu tvrdoće. Radi smanjenja komponente nesigurnosti tvrdomjera na kojem je provedeno mjerenje i osiguranja pouzdanosti mjernih rezultata za proračun mjerne nesigurnosti odabrane su vrijednosti tvrdoće umjeravanja na primarnom etalonu mikrotvrdoće.

Mjerna nesigurnost umjeravanja referentne pločice tvrdoće po Vickersu, $\boldsymbol{u}_{\mathbf{CRM}}$, izračunata je na temelju matematičkog izraza 3.4., prethodno navedenog u poglavlju 3.4.5.

Nesigurnost standardnog odstupanja zbog nejednolikosti tvrdoće ispitne površine, tj. nehomogenosti raspodjele tvrdoće po pločici, $\boldsymbol{u}_{\mathbf{xCRM\text{-}2}}$, određena je na temelju matematičkog izraza 3.5. Mjerna nesigurnost primarnog etalona mikrotvrdoće $\boldsymbol{u}_{\mathbf{CM}}$, smještenog u PTB-u i prethodno opisanog u poglavlju 5.4.1.1., na kojem je provedeno umjeravanje sukladno GUM-u uz faktor pokrivanja k = 2 za mjernu metodu HV1, iznosi [55]:

$$8 \cdot 10^{-6} HV^2 + 0{,}0145HV - 0{,}58 \qquad (5.6.)$$

i predstavlja najbolju mjernu sposobnost.

Vrijednosti karakterističnih doprinosa ukupnoj mjernoj nesigurnosti umjeravanja referentne pločice tvrdoće oznake SH 1 - 1 prikazane su u tablici 5.28. U tablici su također prikazane vrijednosti standardnog odstupanja i nesigurnosti standardnog odstupanja referentne pločice tvrdoće oznake SRM stranog proizvođača, koja je standardan referentni materijal tvrdoće. Vrijednosti su određene na temelju rezultata umjeravanja pločice od strane proizvođača. One su prikazane radi usporedbe standardnog odstupanja zbog nejednolikosti tvrdoće ispitne površine razvijene preliminarne pločice tvrdoće po Vickersu i već postojeće visokokvalitetne referentne pločice tvrdoće po Vickersu.

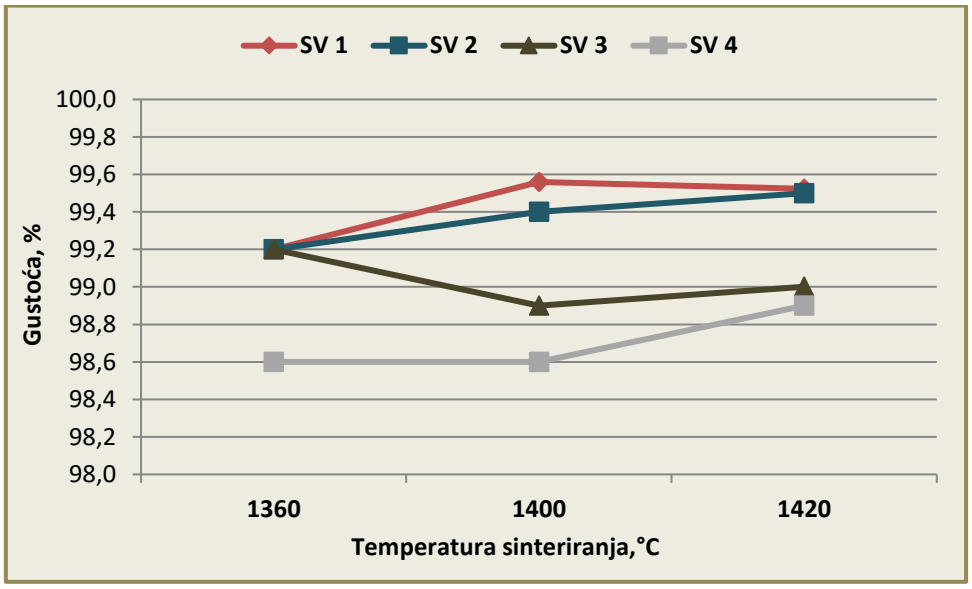
Tablica 5.28. – Karakteristični doprinosi ukupnoj mjernoj nesigurnosti umjeravanja pločice SH 1 - 1 na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Oznaka uzorka	Oznaka podjele	**Ulazna veličina**			
		Standardno odstupanje s_{xCRM-2}, HV	Nesigurnost standardnog odstupanja u_{xCRM-2}, HV	Nesigurnost tvrdomjera u_{CM}, HV	Nesigurnost umjeravanja ref. pločica u_{CRM}, HV
SH 1 - 1	**A1B1**	5,665	2,888	28,692	28,837
	A1B2	4,605	2,348	28,692	28,788
	A1B3	8,627	4,398	28,692	29,027
	A1B4	10,166	5,183	28,692	29,156
	A2B1	8,298	4,231	28,692	29,002
	A2B2	6,944	3,54	28,692	28,910
	A2B3	9,657	4,923	28,692	29,111
	A2B4	9,211	4,696	28,692	29,074
SRM		**15,063**	**7,679**	-	-

6 ANALIZA REZULTATA ISPITIVANJA

6.1 Analiza gustoće

Analiza izmjerenih vrijednosti gustoće provedena je u svrhu određivanja ovisnosti izmjerenih gustoća o temperaturi sinteriranja, a sve radi određivanja optimalne temperature sinteriranja za svaku pojedinu šaržu. Ovisnost izmjerenih vrijednosti gustoće šarži oznaka SV 1, SV 2, SV 3 i SV 4, dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika, prikazana je na slici 6.1.

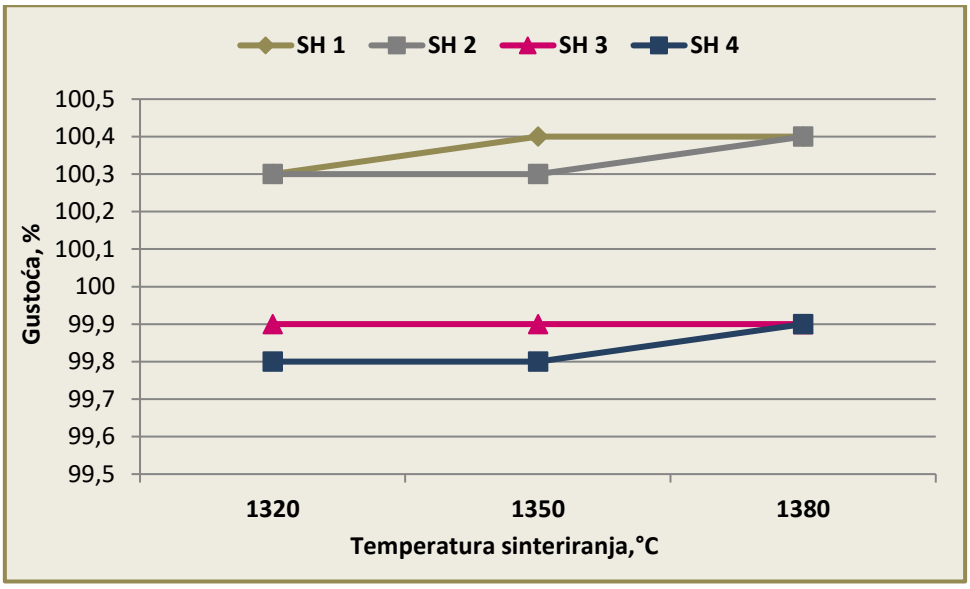


Slika 6.1. - Ovisnost gustoće o temperaturi sinteriranja šarži sinteriranih u atmosferi vodika

Vidljivo je da se vrijednosti postignutih gustoća uzoraka dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika nešto niže od vrijednosti teoretske gustoće. Vrijednosti izmjerenih gustoća za šaržu oznake SV 1 kreću su u rasponu od 99,2 do 99,6 % teoretske gustoće, a maksimalna je vrijednost izmjerena na ispitnom uzorku SV 1 - 2 sinteriranom na temperaturi od 1400°C. Vrijednosti izmjerenih gustoća za šaržu oznake SV 2 kreću se u rasponu 99,2 - 99,5%, a maksimalna vrijednost postignuta je pri temperaturi 1420°C. Obje spomenute šarže imaju isti trend i bilježe rast gustoće s porastom temperature sinteriranja. Sukladno tome može se zaključiti da se najviše vrijednosti gustoće šarži s 9 % Co kreću upravo oko 1400°C. Ovdje je bitno napomenuti da je raspon izmjerenih vrijednosti gustoća vrlo malen i iznosi svega 0,3 - 0,4 %, što može biti posljedica kompaktiranja. Stoga bi svaka od primijenjenih temperatura potencijalno mogla biti optimalna. Vidljivo je da maksimalna vrijednost postignute gustoće uzoraka dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika iznosi 99,6 % teoretske gustoće,

a to je vrlo relevantan rezultat za postupak sinteriranja u atmosferi vodika. Šarže oznaka SV 3 i SV 4 bilježe niže vrijednosti izmjerenih gustoća u usporedbi sa šaržama SV 1 i SV 2. Vrijednosti izmjerenih gustoća za šaržu oznake SV 3 kreću su u rasponu 98,9 - 99,2 % teoretske gustoće. Maksimalna je vrijednost postignuta pri najnižoj temperaturi sinteriranja od 1360 °C. Tren pada gustoće s porastom temperature, zabilježen u slučaju šarže SV 3, nije uobičajen u slučaju tvrdih metala. Takvo ponašanje može se objasniti činjenicom da su uzorci kompaktirani postupkom jednoosnoga kompaktiranja u kalupu, nedostatak kojeg je upravo nejednolikost gustoće. Šarža oznake SV 4 bilježi rast gustoće s porastom temperature sinteriranja. Maksimalna izmjerena vrijednost iznosi 99,2 % i izmjerena je na uzorku SV 4 - 3 sinteriranom na temperaturi od 1420 °C. Trend šarži SV 3 i SV 4 potpuno je suprotan: jedna bilježi rast, a druga pad porastom temperature sinteriranja. Općenito, može se zaključiti da šarže s nižim % Co postižu lošije vrijednosti gustoće. Modifikacijom parametara kompaktiranja, odnosno primjenom viših pritisaka, potencijalno bi se moglo utjecati na postignute vrijednosti gustoće.

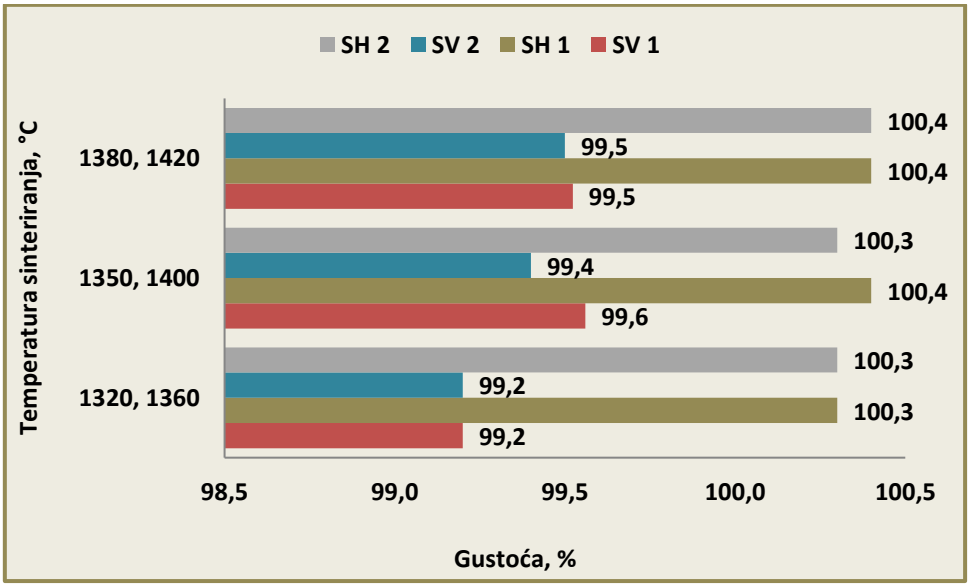
Ovisnost izmjerenih vrijednosti gustoća šarži oznaka SH 1, SH 2, SH 3 i SH 4, dobivenih postupkom sinter HIP-a, prikazana je na slici 6.2.



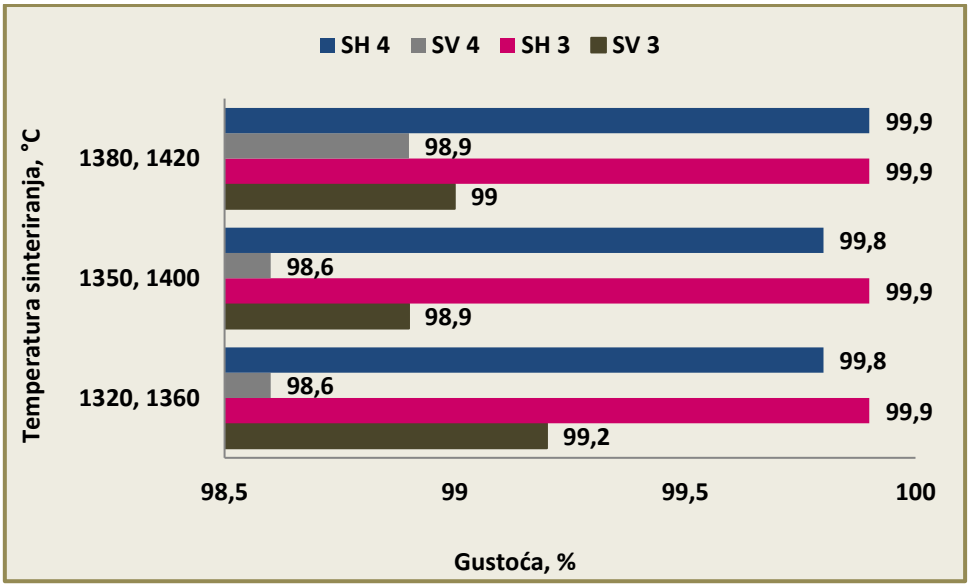
Slika 6.2. - Ovisnost gustoće o temperaturi sinteriranja šarži dobivenih postupkom sinter HIP-a

Na temelju provedenih mjerenja vidi se da je u slučaju ispitnih uzoraka šarži SH 1, SH 2, SH 3 i SH 4, dobivenih postupkom sinter HIP-a, postignuta teoretska gustoća, a to je i jedna od glavnih prednosti primijenjenog postupka. Uzorci šarži SH 1 i SH 2 postižu neznatno više vrijednosti u rasponu 100,3 - 100,4 % teoretske gustoće, i to već pri temperaturi od 1320 °C. Raspon izmjerenih vrijednosti iznosi 0,1% i znatno je manji u odnosu na uzorke dobivene

postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Uzorci šarži SH 1 i SH 2 nalaze se na donjem kraju granice dvofaznog područja WC-Co područja u izotermičkom dijelu WC-Co dijagrama stanja (slika 4.2.). Stoga su vrijednosti izmjerene gustoće nešto viših vrijednosti od teoretske gustoće iako na uzorcima navedenih šarži nije došlo do pojave η-faze. Navedena pojava je prethodno opisana u poglavlju 5.1. i pokrepljena dijagramom ovisnosti gustoće o sadržaju nevezanog C prikazanog na slici 5.18. Uzorci skupine SH 3 iste su vrijednosti izmjerenih gustoća pri svim temperaturama i ona iznosi 99,9 % teoretske gustoće. Uzorci skupine SH 4 postižu vrijednosti gustoće u rasponu 99,8 - 99,9 % teoretske gustoće, a maksimalna vrijednost postignuta je pri temperaturi od 1380 °C. Općenito, može se zaključiti da šarže s nižim % Co postižu lošije vrijednosti gustoće, što je slučaj i kod uzoraka dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Optimalna temperatura sinteriranja svake pojedine šarže odredit će se na temelju analize svih ostalih karakteristika. Usporedba izmjerenih vrijednosti gustoća šarži dobivenih različitim postupcima metalurgije praha prikazane su na slikama 6.3 i 6.4.



Slika 6.3. – Usporedne vrijednosti gustoća šarži s 9 % Co postignute različitim postupcima metalurgije praha



Slika 6.4. – Usporedne vrijednosti gustoća šarži s 6 % Co postignute različitim postupcima metalurgije praha

Iz slika 6.3. i 6.4. vidljivo je da uzorci dobiveni postupkom sinter HIP-a postižu više vrijednosti gustoće u odnosu na uzorke dobivene postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Navedeno je posebno izraženo u slučaju šarži SV 3 i SV 4 koje postižu približno 99 % vrijednosti teoretske gustoće. Općenito, može se zaključiti da se više vrijednosti gustoće postižu u slučaju šarži s većim % Co.

6.2 Analiza polirane površine

Postupak analize poliranih površina referentnih pločica tvrdoće po Vickersu detaljno je opisan u poglavlju 5.3.2. Fotografije polirane površine svih uzoraka nevezanog ugljika, na temelju kojih su doneseni zaključci o stupnju poroziteta, prikazane su u tablici P-1.1. u prilogu. Pregled karakteristika poliranih površina svih uzoraka referentnih pločica tvrdoće po Vickersu prikazan je u tablici 6.1. i 6.2.

Tablica 6.1. – Karakteristike polirane površine uzoraka sinteriranih u atmosferi vodika

Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Tip A poroziteta	Tip B poroziteta	Tip C poroziteta	Karakteristike
	SV 1 - 1	A<02, A02	B00, B02	C00	pukotina
SV 1	SV 1 - 2	A<02,A02	B00, B02	C00	-
	SV 1 - 3	A<02, A02	B00, B02	C00	pukotina
	SV 2- 1	A<02, A02	B00, B02	C00	pukotina
SV 2	SV 2 - 2	A<02, A02	B00, B02	C00	-
	SV 2 - 3	A<02, A02	B00, B02	C00	pukotina
	SV 3 - 1	A04	B00, B02	C00	pukotina
SV 3	SV 3- 2	A02	B00, B02	C00	pukotina
	SV 3 - 3	A02	B00, B02	C00	pukotina
	SV 4 - 1	A06	B00, B02	C00	pukotina
SV 4	SV 4 - 2	A04	B00, B02	C00	pukotina
	SV 4 - 3	A04	B00, B02	C00	pukotina

Uzorci šarži SV 1 i SV 2 koje sadrže 9% Co postižu bolje karakteristike u usporedbi s uzorcima šarži SV 3 i SV 4 koje sadrže 6% Co. Stupanj poroziteta šarži SV 1 i SV 2 isti je za sve pločice, neovisno o primijenjenoj temperaturi sinteriranja: pretežno A02, djelomično A<02, pretežno B00, djelomično B02, bez pojave nevezanog ugljika. Na pojedinim pločicama zabilježena je pojava pokoje pukotine kao posljedica jedne od sljedećih operacija - mljevenja, parafiniranja ili granuliranja. Stupanj poroziteta uzoraka šarži oznaka SV 3 i SV 4 kreće se u rasponu od A02 do A06, pretežno B02, uz pojavu pokoje pukotine, bez pojave nevezanog ugljika. Jedan od nedostataka poliranih površina uzoraka dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika jest pojava pukotina. Polirana površina uzoraka dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika lošijih je karakteristika u usporedbi s uzorcima dobivenim postupkom sinter HIP-a, izuzev uzoraka kod kojih je evidentirana pojava η-faze. Istraživanja u svrhu određivanja uzroka nastanka pukotina na uzorcima dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika biti će nastavljena u daljnjem znanstveno istraživačkom radu. Uočene pukotine potrebno je eliminirati kako ne bi došlo do njihovog utjecaja na mjeriteljske karakteristike referentnih pločica tvrdoće po Vickersu.

Tablica 6.2. - Karakteristike polirane površine uzoraka dobivenih sinter HIP-om

Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Tip A poroziteta	Tip B poroziteta	Tip C poroziteta	Karakteristike
	SH 1 - 1	A00, A<02	B00	C00	-
SH 1	SH 1 - 2	A00, A<02	B00	C00	-
	SH 1 - 3	A00, A<02	B00	C00	-
	SH 2 - 1	A00, A<02	B00	C00	-
SH 2	SH 2 - 2	A00, A<02	B00	C00	-
	SH 2 - 3	A00, A<02	B00	C00	-
	SH 3 - 1	A04	B00	C00	-
SH 3	SH 3 - 2	A02	B00	C00	-
	SH 3 - 3	A02	B00	C00	-
	SH 4 - 1	A06	B00	C00	-
SH 4	SH 4 - 2	A04	B00	C00	-
	SH 4 - 3	A02	B00	C00	-

Kako je vidljivo iz tablice, uzorci šarži oznaka SH 1 i SH 2 najnižeg su stupnja poroziteta A00, tek na pojedinim mjestima A<02, bez pojave većih pora B00 i nevezanog ugljika C00. Uzorci šarži SH 3 i SH 4 stupnja su poroziteta u rasponu A02 do A06, iako je postignuta gustoća 99,9 % teoretske gustoće, bez pojave većih pora B00 i nevezanog ugljika C00.

6.3 Analiza mikrostrukture

Postupak analize mikrostrukture referentnih pločica tvrdoće po Vickersu detaljno je opisan u poglavlju 5.3.3. Zaključci o mikrostrukturnim karakteristikama doneseni su na temelju snimka mikrostrukture pri raznim povećanjima na optičkom i skenirajućim mikroskopima. Pregled mikrostrukturnih karakteristika svih uzoraka referentnih pločica tvrdoće po Vickersu prikazan je u tablici 6.3.

Tablica 6.3. - Mikrostrukturne karakteristike referentnih pločica tvrdoće po Vickersu

Oznaka šarže	Oznaka uzorka	Karakteristike mikrostrukture	η-faza
SV 1	SV 1 - 1	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	-
	SV 1 - 2	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	-
	SV 1 - 3	homogena, sitnozrnata, rast zrna, grupiranje karbida	-
SV 2	SV 2 - 1	sitnozrnata, rast veličine zrna	-
	SV 2 - 2	sitnozrnata, rast veličine zrna, grupiranje karbida	-
	SV 2 - 3	sitnozrnata, abnormalan rast zrna, grupiranje karbida	-
SV 3	SV 3 - 1	sitnozrnata, mali rast veličine zrna	-
	SV 3 - 2	sitnozrnata, rast veličine zrna	-
	SV 3 - 3	sitnozrnata, rast veličine zrna, grupiranje karbida	-
SV 4	SV 4 - 1	sitnozrnata, rast veličine zrna	-
	SV 4 - 2	sitnozrnata, rast veličine zrna	-
	SV 4 - 3	sitnozrnata, rast veličine zrna, grupiranje karbida	-
SH 1	SH 1 - 1	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	-
	SH 1 - 2	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	-
	SH 1 - 3	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	-
SH 2	SH 2 - 1	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	-
	SH 2 - 2	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	-
	SH 2 - 3	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	-
SH 3	SH 3 - 1	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	+
	SH 3 - 2	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	+
	SH 3 - 3	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	+
SH 4	SH 4 - 1	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	+
	SH 4 - 2	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	+
	SH 4 - 3	homogena, sitnozrnata, bez rasta veličine zrna	+

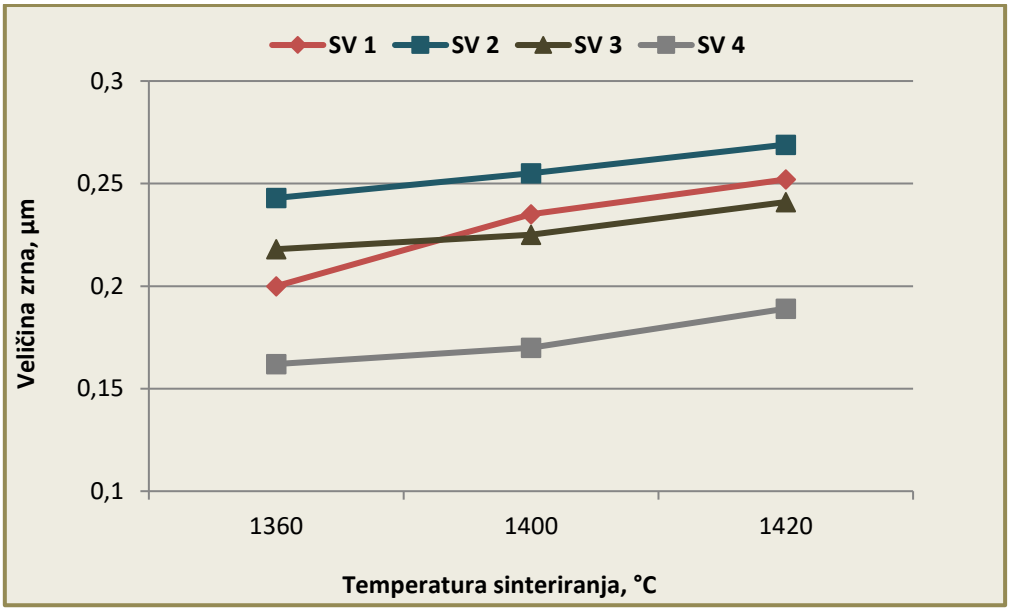
Nakon nagrizanja u Murakamijevoj otopini u trajanju od 30 sekunda evidentirana je pojava η-faze na uzorcima šarži SH 3 i SH 4, a to ukazuje na nedovoljnu količinu ugljika u sustavu tijekom postupka sinteriranja. Na ispitnim je uzorcima šarže SH 4 prisutna η-faza na cijeloj ispitnoj površini, dok je u slučaju uzoraka šarže SH 3 prisutna tek na pojedinim mjestima. Navedeno ukazuje da šarža SH 4, polaznog praha znatno manje veličine čestica i gotovo dvostruko veće specifične površine, zahtijeva veću količinu ugljika u sustavu kako bi se postigle mikrostrukturne karakteristike bez defekata. Na uzorcima šarži dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika nije zabilježena pojava η-faze.

Mikrostruktura svih uzoraka dobivenih sinter HIP-postupkom homogena je, sitnozrnata, bez porasta veličine zrna, posebice kod najnižih temperatura sinteriranja. Dok je kod pojedinih uzoraka šarži dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika zabilježen rast zrna. Najveći rast zrna zabilježen je na uzorcima šarži SV 2 već pri najnižoj temperaturi sinteriranja. Rastom temperature sinteriranja dolazi do rasta zrna karbida pa je na najvišoj temperaturi prisutan značajan rast, kao i grupiranje karbida. Navedeno se može objasniti činjenicom da šarža SV 2 kao inhibitor rasta zrna sadrži samo malenu količinu VC, dok preostale šarže osim VC posjeduju i Cr_3C_2. Time je potvrđena pretpostavka da je pri sinteriranju nano strukturiranih WC-Co tvrdih metala nužno koristiti inhibitore rasta zrna, posebice u slučaju postupka sinteriranja u atmosferi vodika. Bolje mikrostrukturne karakteristike postižu se kod šarži koje posjeduju kombinaciju inhibitora.

Najbolje mikrostrukturne karakteristike postignute su kod šarži SH 1 i SH 2 dobivenih postupkom sinter HIP-a, kao i kod šarže SV 1 gdje je zabilježen rast i grupiranje karbida tek pri najvišoj temperaturi sinteriranja. Na temelju provedene analize može se zaključiti da temperatura sinteriranja znatno utječe na mikrostrukturne karakteristike odnosno na rast i grupiranje zrna karbidne faze. Konačan zaključak o veličini zrna, odnosno rastu zrna karbidne faze u ovisnosti o temperaturi sinteriranja, donijet će se na osnovi provedene analize veličine zrna karbidne faze.

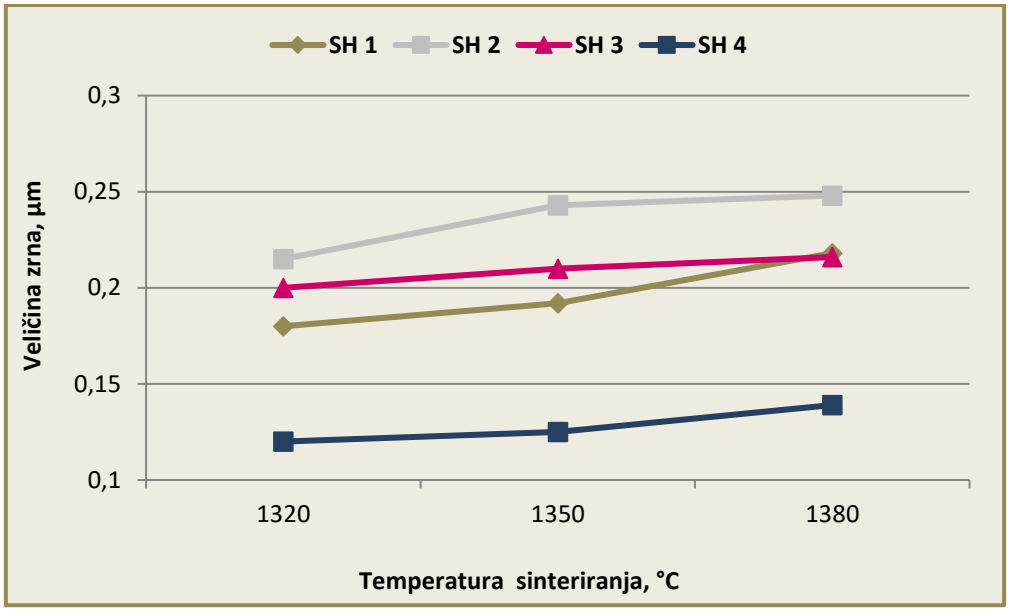
6.3.1 Analiza veličine zrna karbidne faze

U svrhu određivanja utjecaja temperature sinteriranja i određivanja optimalne provedena je analiza izmjerene WC veličine zrna. Veličina zrna određena je linijskom metodom analize slike kako je opisano u poglavlju eksperimentalnog dijela 5.3.3. Ovisnost veličine zrna karbidne faze o temperaturi sinteriranja za svaki od primijenjenih postupaka metalurgije praha prikazana je na slikama 6.5. i 6.6.



Slika 6.5. - Ovisnost veličine zrna o temperaturi sinteriranja pločica dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika

Na temelju provedene analize može se zaključiti da temperatura sinteriranja tijekom postupka sinteriranja u atmosferi vodika znatno utječe na veličinu zrna karbidne faze. Vidljivo je da veličina zrna karbidne faze raste s porastom temperature sinteriranja za sve šarže dobivene postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Najveći porast zrna zabilježen je za šaržu oznake SV 2 koja već pri najnižoj temperaturi sinteriranja iznosi 0,243 µm i bilježi rast od gotovo 0,1 µm u odnosu na polazni prah. Važno je napomenuti da je u slučaju šarže SV 2 analizom na optičkom i skenirajućemu elektronskom mikroskopu pri raznim povećanjima uočena pojava najizraženijeg rasta zrna, grupiranja karbida, posebice pri temperaturi 1420°C. Navedena pojava može se objasniti činjenicom da je polaznom prahu oznake SV 2 kao inhibitor rasta zrna dodan samo VC, u vrlo maloj količini, dok je u slučaju ostalih prahova uz VC dodana i određena količina Cr_3C_2. Najbolje mikrostrukturne karakteristike uočene su u slučaju šarže SV 1 koja bilježi najmanji rast zrna u odnosu na polazi prah i iznosi 0,200 µm pri najnižoj temperaturi sinteriranja. Najmanje zrno karbidne faze izmjereno je kod šarže SV 4 i iznosi 0,162 µm pri najnižoj temperaturi sinteriranja - 1360°C. U odnosu na polazni prah karbidno je zrno naraslo gotovo dvostruko. Takvu pojavu moguće je objasniti izuzetnom reaktivnošću polaznih prahova kao posljedicu velike prijelazne površine između čestica praha WC i tekuće faze Co. Prijelazna površina šarže oznake SV 4 iznosi 4,0 m^2/g i gotovo je dvostruko veća od prijelaznih površina polaznih prahova šarži SV 1, SV 2 i SV 3, koja iznosi 2,5 m^2/g. Također, uočen je veći rast zrna u slučaju šarže SV 3 u odnosu na šaržu SV 1, koja posjeduje iste karakteristike polaznog praha, ali različiti % Co.

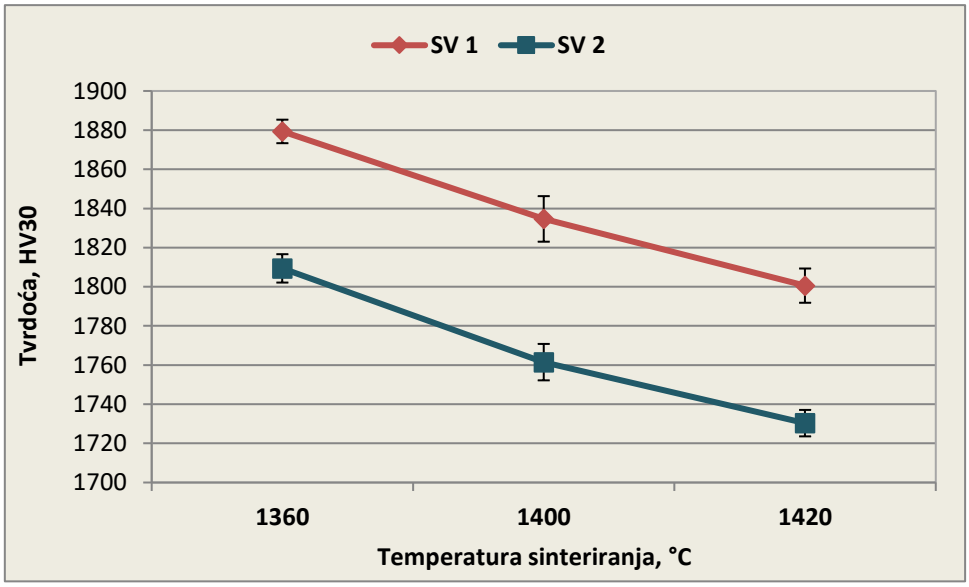


Slika 6.6. - Ovisnost veličine zrna o temperaturi sinteriranja pločica dobivenih sinter HIP - postupkom

Veličina zrna karbidne faze ovisi o temperaturi sinteriranja i kod sinter HIP-postupka, kako je vidljivo iz dijagrama prikazanog na slici. Najveći rast zrna uočen je u slučaju šarže SH 2 koja kao polazni prah sadrži WC DN 2-5/2 uz dodatak VC-a, kao i u slučaju sinteriranja u atmosferi vodika. Najmanji rast zrna zabilježen je kod šarže SH 1. Veličina zrna pri najnižoj temperaturi sinteriranja iznosi 0,180 µm. Rast zrna, ali i druge mikrostrukturne nepravilnosti poput abnormalnog rasta zrna, grupiranja karbida, znatnije su izražene kod šarži dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Na temelju toga moglo bi se zaključiti da postupak metalurgije praha utječe na mikrostrukturne karakteristike tvrdih metala. Iz provedene analize može se također zaključiti da je izuzetno bitno odrediti optimalnu temperaturu sinteriranja WC-Co tvrdih metala kako bi se postigla najbolja svojstva gotovog proizvoda. Za referentne pločice tvrdoće to je od posebne važnosti jer će mikrostrukturne promjene utjecati na jednolikost tvrdoće ispitne površine referentnih pločica tvrdoće po Vickersu.

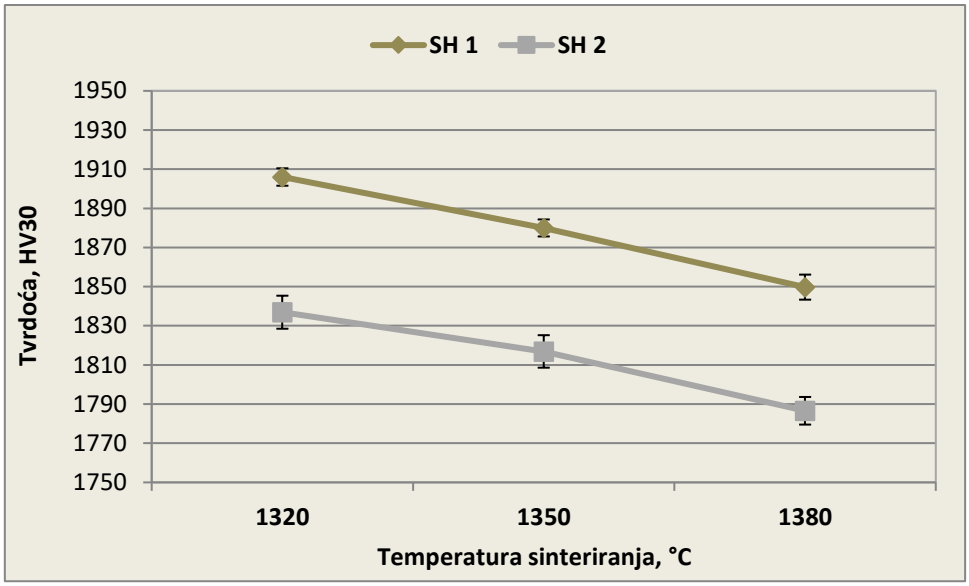
6.4 Analiza izmjerenih vrijednosti tvrdoće

Analiza izmjerenih vrijednosti tvrdoća HV30 u ovisnosti o temperaturi sinteriranja provedena je za svaku šaržu i prikazana je dijagramima na slikama 6.7. do 6.16.



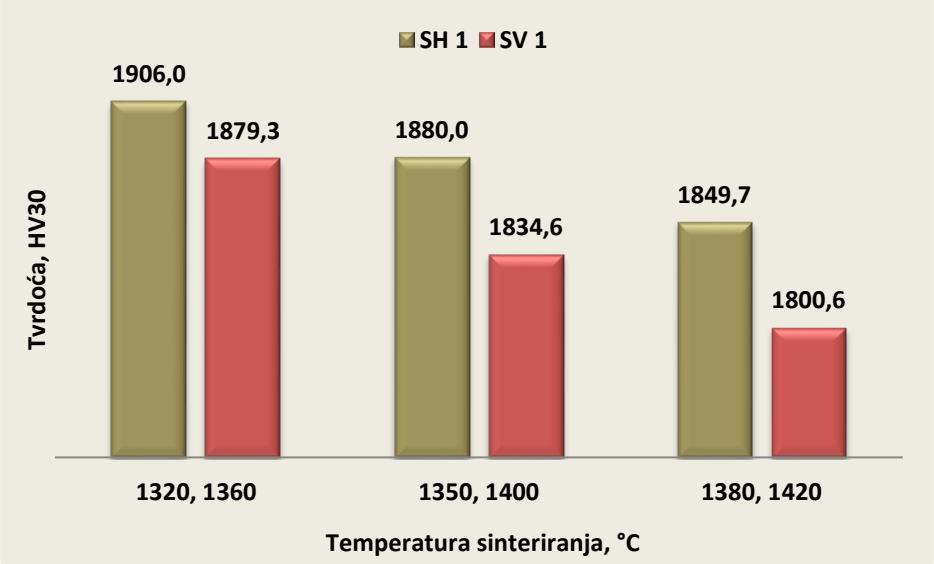
Slika 6.7. - Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja šarži SV 1 i SV 2

Kod šarži oznaka SV 1 i SV 2 vidljivo je da vrijednost izmjerenih tvrdoća ovisi o temperaturi sinteriranja. Maksimalna srednja vrijednost izmjerene tvrdoće šarže SV 1 iznosi 1872,9 HV30 i postignuta je pri najnižoj temperaturi sinteriranja od 1360 °C. Vidljivo je da vrijednost tvrdoće opada s porastom temperature sinteriranja. Tako u konačnici na temperaturi sinteriranja od 1420 °C postignuta vrijednost tvrdoće iznosi 1809,2 HV30. Za šaržu oznake SV 2 izmjerena vrijednost tvrdoće također ovisi o temperaturi sinteriranja. Maksimalna srednja vrijednost tvrdoće 1809,4 HV30 izmjerena je na uzorku SV 2 - 1 sinteriranom pri najnižoj temperaturi sinteriranja - 1360 °C.

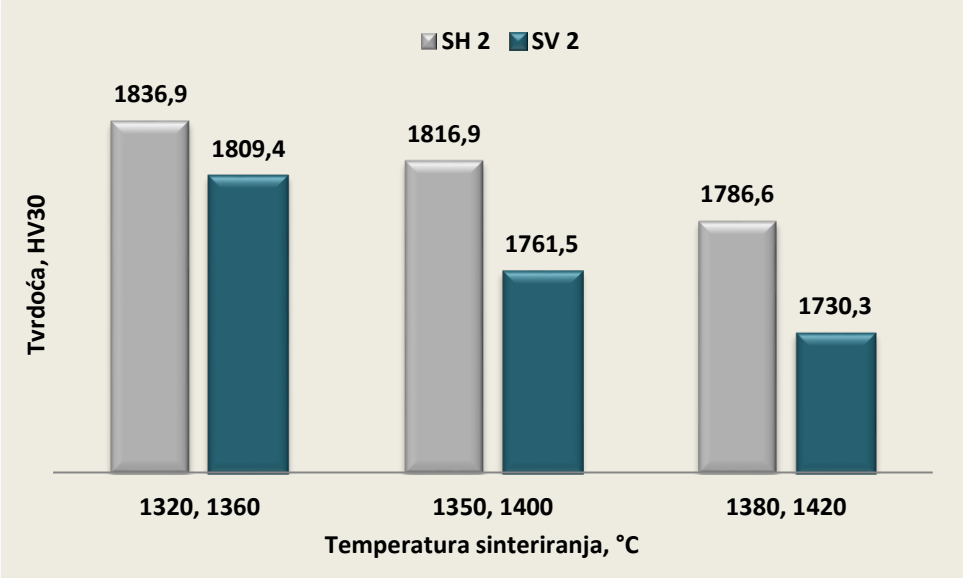


Slika 6.8. - Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja šarži SH 1 i SH 2

Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja pločica dobivenih sinter HIP- postupkom ima isti trend kao i u slučaju pločica dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Maksimalna vrijednost tvrdoće 1906 HV30 šarže SH 1 postignuta je pri najnižoj temperaturi sinteriranja od 1320 °C. Minimalna vrijednost tvrdoće 1849,7 HV30 postignuta je pri maksimalnoj temperaturi sinteriranja od 1380 °C. Masimalna postignuta vrijednost tvrdoće šarže oznake SH 2 iznosi 1836,9 HV30 i postignuta jr pri minimalnoj temperaturi sinteriranja - 1320°C. Minimalna vrijednost tvrdoće 1786,6 HV 30 izmjerena je pri maksimalnoj temperaturi sinteriranja od 1380 °C. Usporedba izmjerenih vrijednosti tvrdoća šarži SV 1, SH 1, SV 2 i SH 2 prikazana je na slikama 6.9. i 6.10.

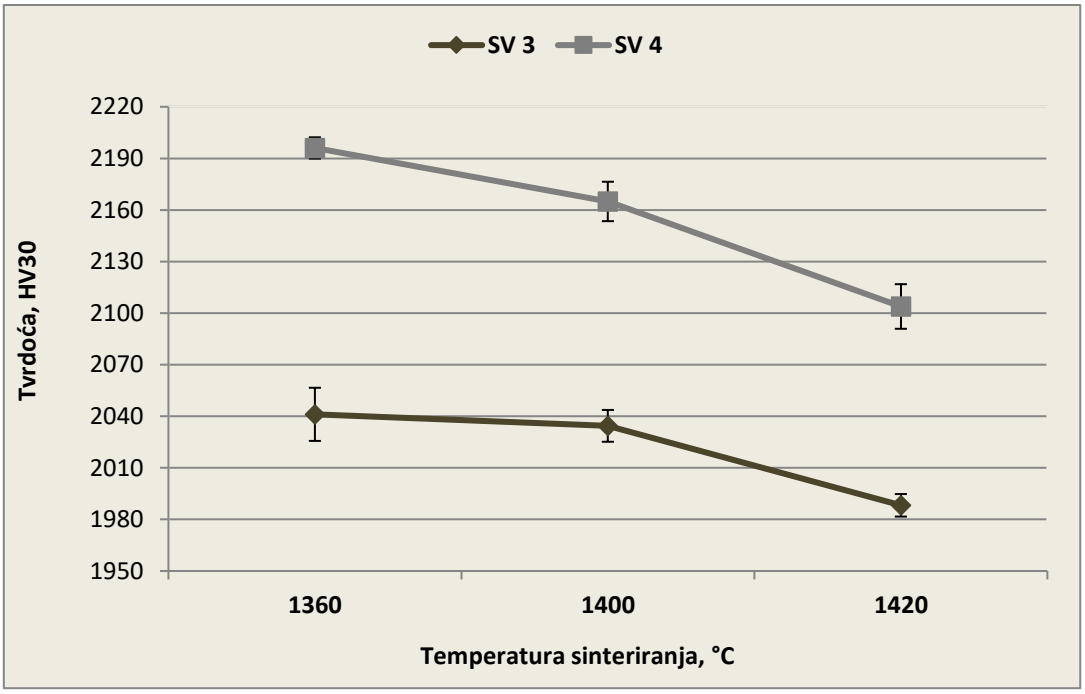


Slika 6.9. - Usporedba izmjerenih vrijednosti tvrdoće šarži SV 1 i SH 1



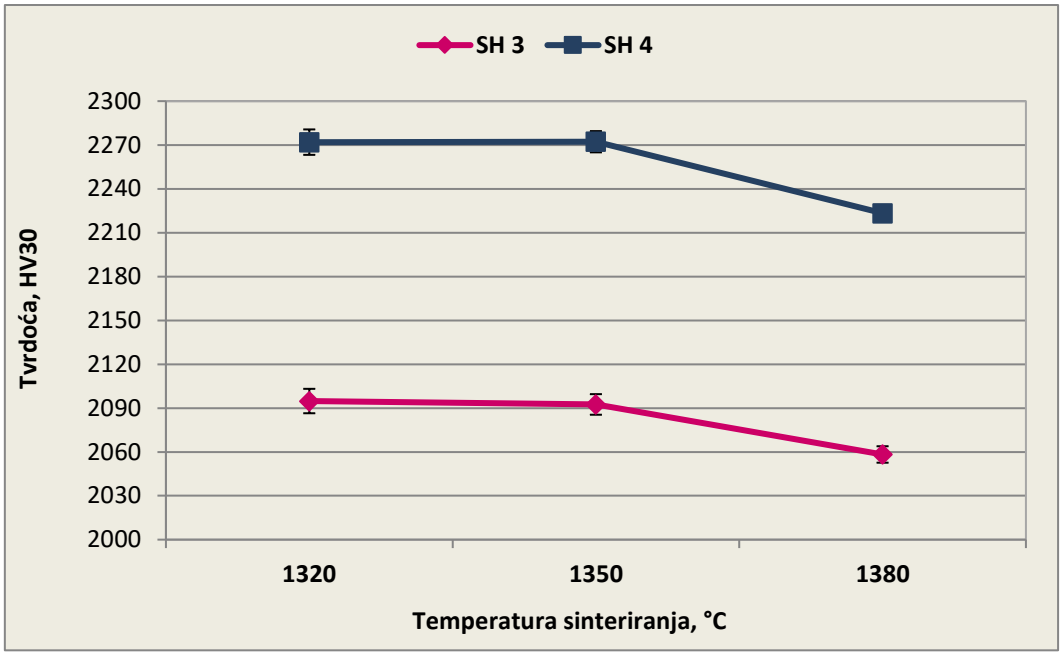
Slika 6.10. - Usporedba izmjerenih vrijednosti tvrdoće šarži SV 2 i SH 2

Maksimalna vrijednost postignute tvrdoće tvrdog metala sastava WC-9%Co iznosi 1906 HV30 i izmjerena je na ispitnom uzorku SH 1 - 1 dobivenom postupkom sinter HIP-a. Minimalna vrijednost iznosi 1730,3 HV30 i izmjerena je na ispitnom uzorku SV 2 - 3 dobivenom postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Razlika između maksimalne i minimalne vrijednosti iznosi gotovo 200 HV, što je signifikantna vrijednost. Maksimalna postignuta vrijednost tvrdoće uzoraka šarže SH 1 viša je za približno 30 HV od maksimalne postignute vrijednosti tvrdoće uzoraka šarže SV 1. Drugim riječima, postupkom sinter HIP-a postižu se više vrijednosti tvrdoće u usporedbi s postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Zabilježen pad tvrdoće šarže SH 1 nešto je manji u odnosu na pad tvrdoće šarže SV 1. Navedeno ukazuje da temperatura sinteriranja znatno više utječe na postignute vrijednosti tvrdoće pri postupku sinteriranja u atmosferi vodika. Usporedbom izmjerenih vrijednosti tvrdoća šarži različita kemijskog sastava, odnosno inhibitora rasta zrna, može se zaključiti da su vrijednosti tvrdoće šarži koje sadrže VC i Cr_3C_2 za približno 80 HV više od šarži koje sadrže samo VC. Kombinacija postupaka dobivanja, temperature sinteriranja i inhibitora rasta utječe na konačne vrijednosti tvrdoće WC-Co tvrdog metala.



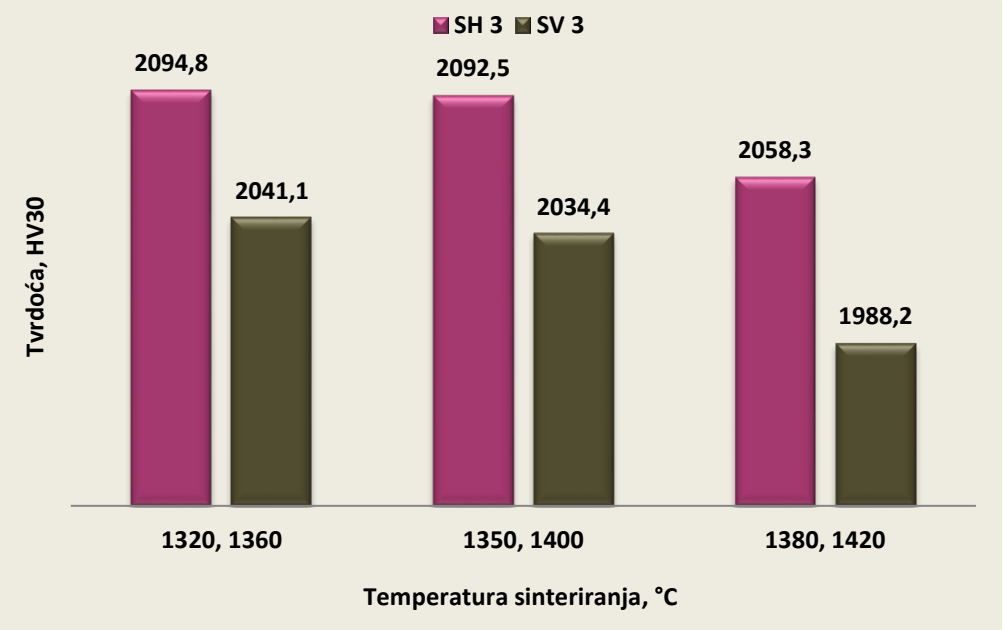
Slika 6.11. - Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja šarži SV 3 i SV 4

Srednje vrijednosti izmjerenih tvrdoća šarže oznake SV 3 pri temperaturama sinteriranja 1360°C i 1400°C gotovo su iste. Maksimalna srednja vrijednost tvrdoće 2041,1 HV30 postignuta je pri temperaturi sinteriranja od 1360 °C, dok pri temperaturi 1400°C izmjerena vrijednost tvrdoće iznosi 2034,4 HV30. Stoga se može zaključiti da temperaturni interval u rasponu od 1360 do 1400 °C ne utječe na izmjerene vrijednosti tvrdoće. Pad tvrdoće zabilježen je pri temperaturi od 1420 °C, gdje je izmjerena minimalna srednja vrijednost tvrdoće 1888,2 HV30. Maksimalna srednja vrijednost tvrdoće šarže SV 4 iznosi 2196,1 HV30 i postignuta je pri temperaturi sinteriranja od 1360°C. Pad tvrdoće zabilježen je porastom temperature sinteriranja. Minimalna vrijednost tvrdoće 2103,9 HV30 postignuta je pri temperaturi od 1420°C. Prikazani pad tvrdoće u temperaturnom intervalu 1360°C - 1400°C nije očekivan i može biti posljedica pogreške mjerenja.

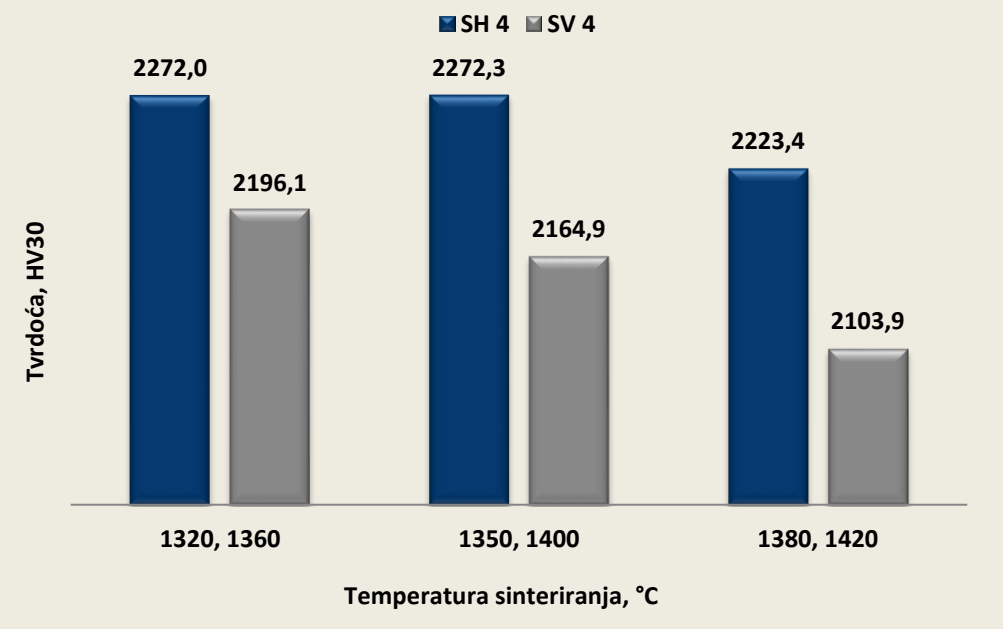


Slika 6.12. - Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja šarži SH 3 i SH 4

Maksimalna srednja vrijednost izmjerenih tvrdoća šarže oznake SH 3 iznosi 2094,8 HV30 i postignuta je pri najnižoj temperaturi sinteriranja od 1320 °C. Srednja vrijednost izmjerenih tvrdoća pri tempretaturi 1350 °C samo je za 2 HV niža i iznosi 2092,5 HV30. Minimalna vrijednost tvrdoće 2058,3 HV30 postignuta je pri maksimalnoj temperaturi sinteriranja od 1380 °C. Drugim riječima, tvrdoća se ne mijenja u temperaturnom intervalu 1320 - 1350°C, a do pada dolazi tek pri temperaturi sinteriranja 1380 °C. Kako je riječ o tvrdom metalu sastava WC-6%Co, kojeg zahtijevana temperatura sinteriranja mora biti viša u odnosu na tvrdi metal sastava WC-9%Co, pad tvrdoće zabilježen je tek pri najvišoj temperaturi sinteriranja. Maksimalna srednja vrijednost tvrdoće šarže SH 4 iznosi 2272,3 HV30 i postignuta je pri temperaturi sinteriranja od 1350 °C. Srednja vrijednost izmjerenih tvrdoća pri tempretaturi 1320 °C samo je za 0,2 HV niža. Minimalna vrijednost tvrdoće 2222,5 HV30 postignuta je pri maksimalnoj temperaturi sinteriranja od 1380 °C. Kao i u slučaju šarže SV 3 tvrdoća se ne mijenja u temperaturnom intervalu od 1320 do 1350°C, a do pada dolazi tek pri temperaturi sinteriranja 1380°C, što se može objasniti činjenicom da je optimalna temperatura sinteriranja upravo u navedenome temperaturnom intervalu. Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja ispitnih uzoraka dobivenih postupkom sinter HIP-a ima isti trend kao i kod ispitnih uzoraka dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Usporedba vrijednosti izmjerenih tvrdoća šarži sa 6% Co dobivenih različitim postupcima metalurgije praha prikazana je na slikama 6.13. i 6.14.



Slika 6.13. - Usporedba izmjerenih tvrdoća šarži SV 3 i SH 3



Slika 6.14. - Usporedba izmjerenih tvrdoća šarži SV 4 i SH 4

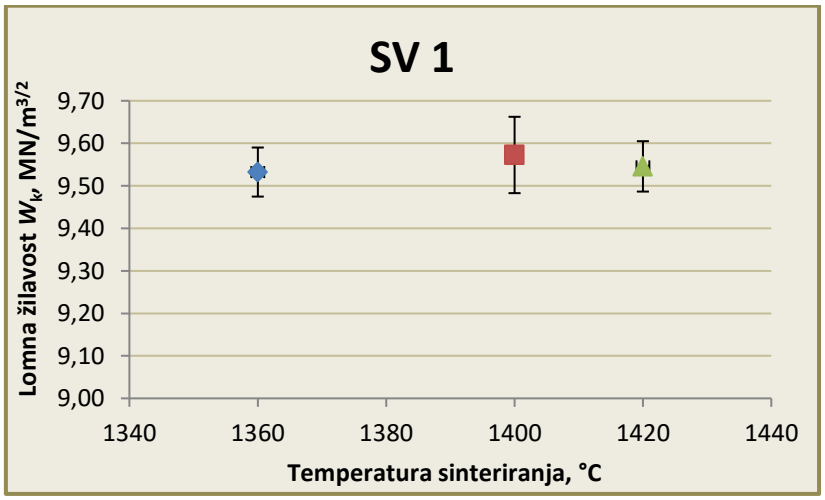
Kako je vidljivo iz slika 6.13. i 6.14. maksimalna izmjerena vrijednost tvrdoće tvrdog metala sastava WC-6%Co iznosi 2272,3 HV30 i izmjerena je na ispitnom uzorku SH 4 - 1 dobivenom postupkom sinter HIP-a. Minimalna vrijednost iznosi 1988,2 HV30 i izmjerena je na ispitnom uzorku SV 3-3 dobivenom postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Razlika između maksimalne i minimalne vrijednosti iznosi gotovo 200 HV, što je signifikantna vrijednost. Iz navedenoga može se zaključiti da se više vrijednosti tvrdoće postižu postupkom sinter HIP-a, kao i u slučaju šarži s 9% Co. Veličina zrna polaznog praha WC također znatno

utječe na postignute vrijednosti tvrdoće. Tako je maksimalna srednja vrijednost izmjerenih tvrdoća šarže SH 4 i SV 4 približno 150 HV viša u odnosu na šarže SH 3 i SV 3. Maksimalna izmjerena vrijednost tvrdoće uzoraka šarže SH 4 viša je za približno 70 HV od maksimalne postignute vrijednosti tvrdoće uzoraka šarže SV 4. Drugim riječima, postupkom sinter HIP-a postižu se više vrijednosti tvrdoće u usporedbi s postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Zabilježeni pad tvrdoće šarže SH 4 iznosi približno 40 HV i nešto je manji u odnosu na pad tvrdoće šarže SV 4. Usporedbom izmjerenih vrijednosti tvrdoća šarži različita kemijskog sastava, odnosno inhibitora rasta zrna, može se zaključiti da su vrijednosti tvrdoće šarži koje sadrže VC i Cr_3C_2 za približno 80 HV više od šarži koje sadrže samo VC. Kombinacija postupaka dobivanja, temperature sinteriranja i inhibitora rasta utječe na konačne vrijednosti tvrdoće tvrdog metala.

Na temelju provedenih mjerenja tvrdoće može se zaključiti da temperatura sinteriranja znatno utječe na postignute vrijednosti tvrdoće. Porastom temperature sinteriranja dolazi do pada vrijednosti tvrdoće za sve šarže i primijenjene postupke. Navedeno se može objasniti činjenicom da previsoka temperatura može uzrokovati razne mikrostrukturne defekte, kao što su abnormalan rast zrna, grupiranje zrna karbida, a to će u konačnici utjecati na postignute vrijednosti mehaničkih svojstava tvrdog metala. Stoga je izuzetno važno odabrati optimalnu temperaturu i minimizirati vrijeme sinteriranja kako ne bi došlo do neželjenih promjena.

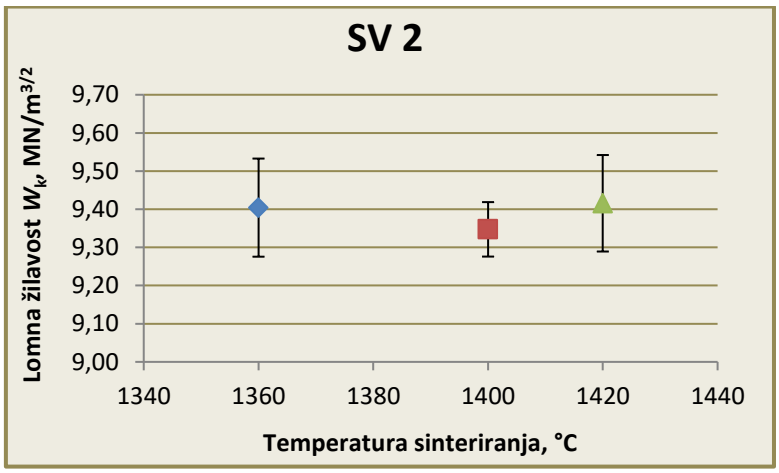
6.5 Analiza izmjerenih vrijednosti žilavosti

Analiza izmjerenih vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu u ovisnosti o temperaturi sinteriranja provedena je za svaku šaržu i prikazana je dijagramima na slikama 6.15. do 6.26.



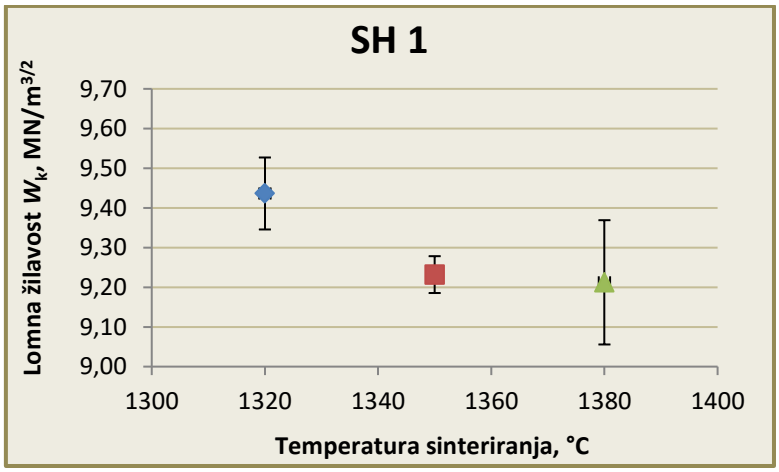
Slika 6.15. - Ovisnost lomne žilavosti o temperaturi sinteriranja šarže SV 1

Srednje vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu kreću se u rasponu od 9,53 do 9,57 MN/m$^{3/2}$. Izmjerene vrijednosti gotovo su jednake za sve uzorke odnosno temperature sinteriranja. Maksimalna srednja vrijednost lomne žilavosti po Palmqvistu izmjerena je na uzorku SV 1 - 2, sinteriranom na temperaturi od 1400 °C, i iznosi 9,57 MN/m$^{3/2}$. Vidljivo je da temperatura sinteriranja ne utječe na izmjerene vrijednosti žilavosti. Također, može se zaključiti da se žilavost šarže SV 1 ne mijenja s promjenom tvrdoće, a to je izuzetno važno svojstvo i nije karakteristično za konvencionalne WC-Co tvrde metale.



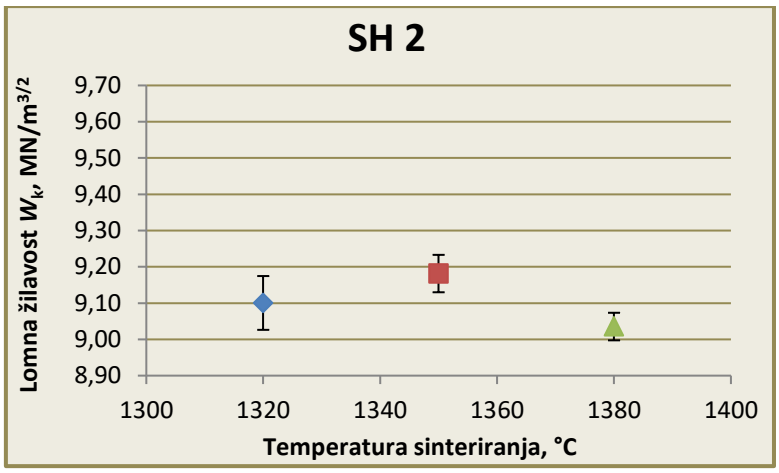
Slika 6.16. - Ovisnost lomne žilavosti o temperaturi sinteriranja šarže SV 2

Srednje vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu kreću se u rasponu od 9,35 do 9,42 MN/m$^{3/2}$. Izmjerene vrijednosti gotovo su jednake za sve uzorke odnosno temperature sinteriranja. Maksimalna srednja vrijednost lomne žilavosti po Palmqvistu izmjerena je na uzorku SV 2 - 3, sinteriranom na temperaturi 1420 °C, i iznosi 9,43 MN/m$^{3/2}$. Temperatura sinteriranja i kod šarže SV 2 ne utječe na izmjerene vrijednosti žilavosti.



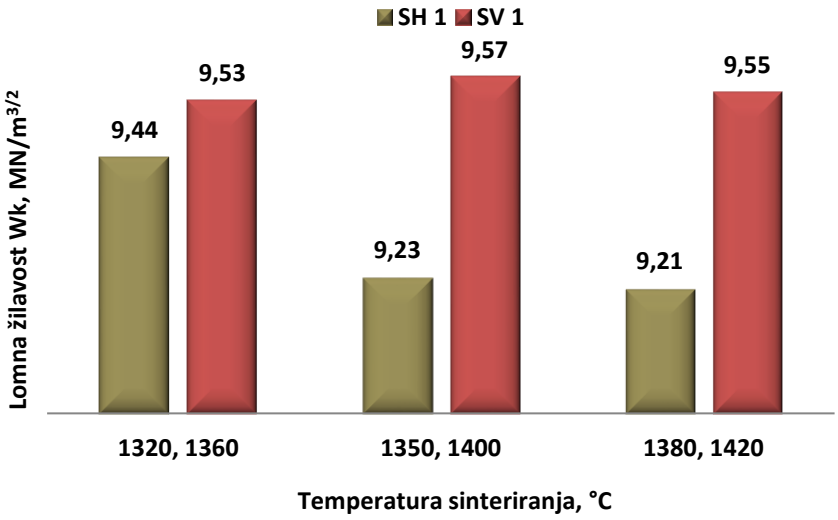
Slika 6.17. - Ovisnost lomne žilavosti o temperaturi sinteriranja šarže SH 1

Srednje vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu šarže SH 1 kreću se u rasponu od 9,21 do 9,44 MN/m$^{3/2}$. Maksimalna srednja vrijednost lomne žilavosti po Palmqvistu izmjerena je na uzorku SH 1 – 1, sinteriranom na temperaturi 1320 °C, i iznosi 9,44 MN/m$^{3/2}$. Izmjerene vrijednosti žilavosti smanjuju se s porastom temperature sinteriranja za šaržu SH 1, što može biti posljedica rasipanja rezultata mjerenja.

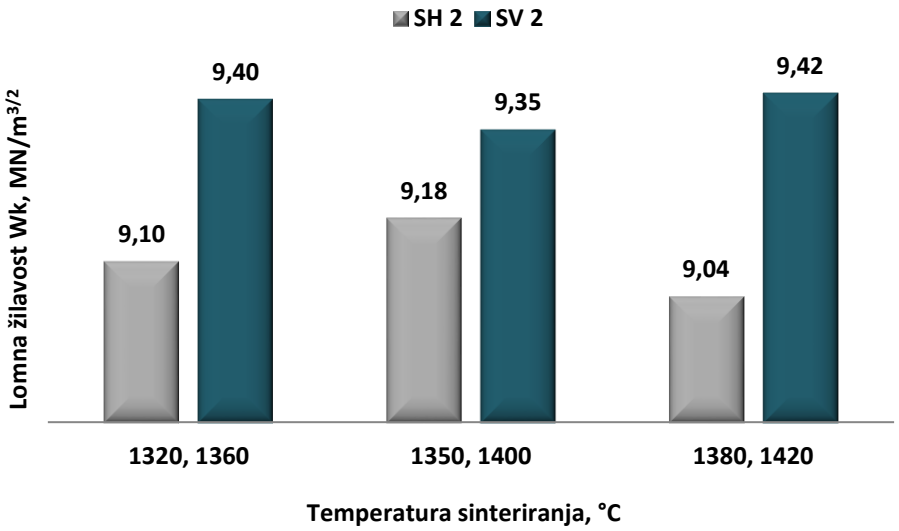


Slika 6.18. - Ovisnost lomne žilavosti o temperaturi sinteriranja šarže SH 2

Srednje vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu šarže SH 2 kreću se u rasponu od 9,04 do 9,18 MN/m$^{3/2}$. Maksimalna srednja vrijednost lomne žilavosti po Palmqvistu izmjerena je na uzorku SH 2 - 2, sinteriranom na temperaturi od 1350 °C, i iznosi 9,18 MN/m$^{3/2}$. Temperatura sinteriranja u slučaju šarže SV 2 ne utječe na izmjerene vrijednosti žilavosti. Usporedba izmjerenih vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu šarži SV 1, SV 2, SH 1 i SH 2 prikazana je na slikama 6.19. i 6.20.

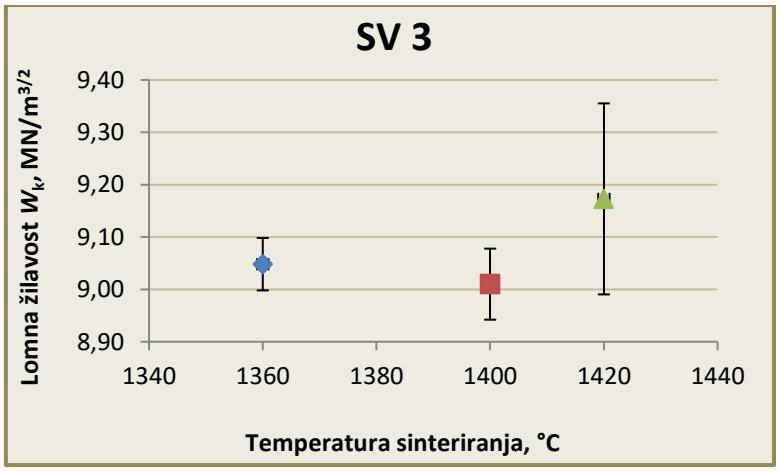


Slika 6.19. - Usporedba izmjerenih vrijednosti lomne žilavosti šarži SV 1 i SH 1



Slika 6.20. - Usporedba izmjerenih vrijednosti lomne žilavosti šarži SV 2 i SH 2

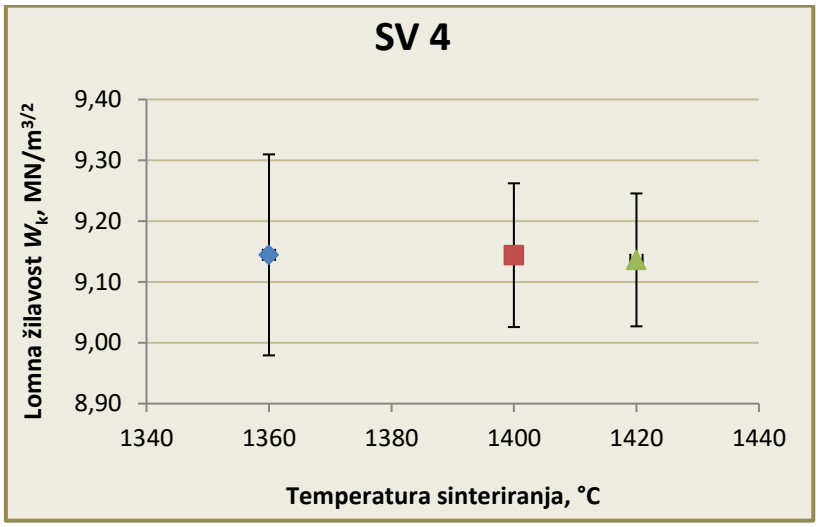
Maksimalna izmjerena srednja vrijednost žilavosti po Palmqvistu u slučaju tvrdog metala sastava WC9%Co zabilježena je kod uzorka SV 1 - 2 dobivenog postupkom sinteriranja u atmosferi vodika i iznosi 9.57 MN/m$^{3/2}$. Minimalna srednja vrijednost izmjerena je na uzorku SH 2 - 3 dobivenomu postupkom sinter HIP-a pri temperaturi 1380°C. Općenito, izmjerene vrijednosti žilavosti po Palmqvistu više su kod uzoraka dobivenih sinteriranjem u atmosferi vodika u usporedbi s uzorcima dobivenim postupkom sinter HIP-a. Usporedbom izmjerenih vrijednosti žilavosti šarži različitoga kemijskog sastava može se zaključiti da su izmjerene vrijednosti žilavosti šarži koje sadrže VC i Cr_3C_2 više od vrijednosti šarži koje sadrže samo VC.



Slika 6.21. - Ovisnost lomne žilavosti o temperaturi sinteriranja šarže SV 3

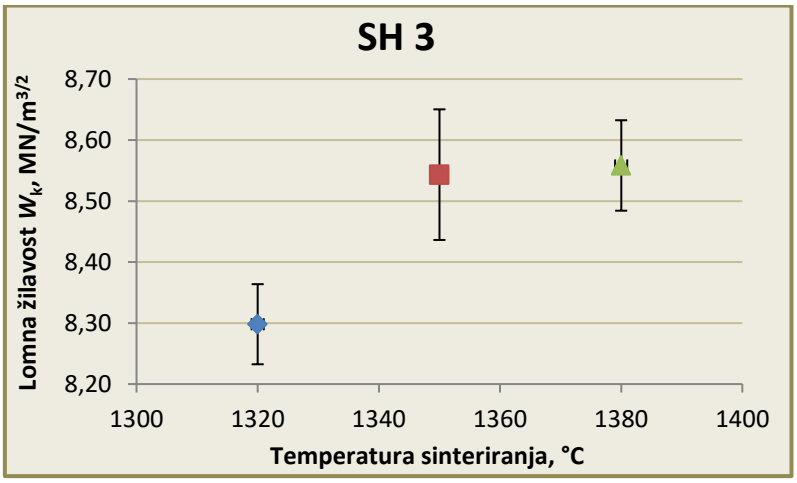
Izmjerene srednje vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu šarže SV 3 nešto su niže u usporedbi s vrijednostima šarži s 9% Co. Srednje vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu

kreću se u rasponu od 9,01 do 9,17 MN/m$^{3/2}$ i, kako je vidljivo, ne ovise o temperaturi sinteriranja. Maksimalna srednja vrijednost lomne žilavosti po Palmqvistu izmjerena je na uzorku SV 3 - 3 sinteriranom na temperaturi od 1420 °C .



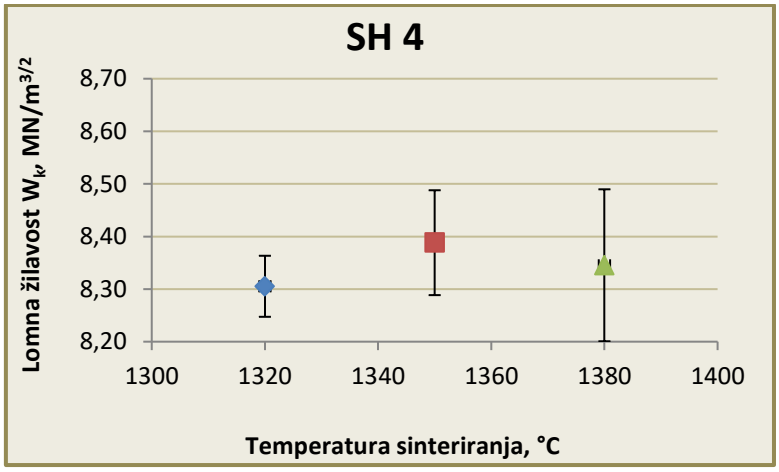
Slika 6.22. - Ovisnost lomne žilavosti o temperaturi sinteriranja šarže SV 4

Izmjerene srednje vrijednosti lomne žilavosti jednake su pri svim temperaturama sinteriranja i iznose 9,14 MN/m$^{3/2}$.



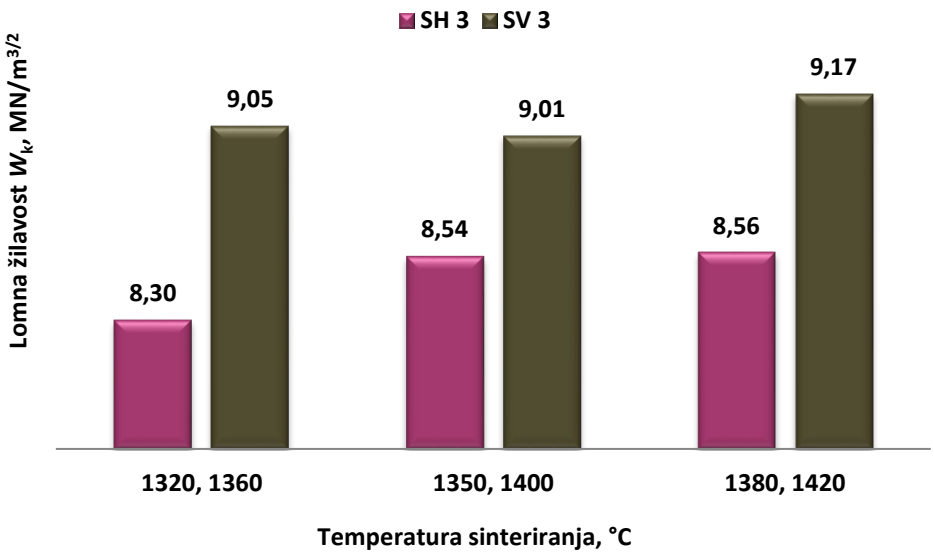
Slika 6.23. - Ovisnost lomne žilavosti o temperaturi sinteriranja šarže SH 3

Srednje vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu šarže SH 3 kreću se u rasponu od 8,30 do 8,56 MN/m$^{3/2}$. Maksimalna srednja vrijednost lomne žilavosti po Palmqvistu izmjerena je na uzorku SH 3 - 3, sinteriranom na temperaturi od 1380 °C, i iznosi 8,56 MN/m$^{3/2}$, a minimalna na uzorku SH 3 - 1 i iznosi 8,30 MN/m$^{3/2}$. Temperatura sinteriranja ne utječe na izmjerene vrijednosti žilavosti.

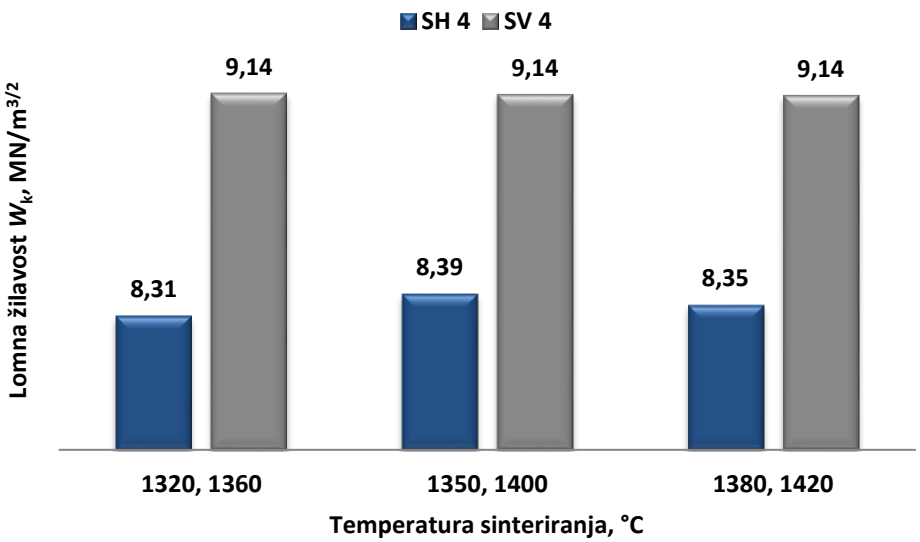


Slika 6.24. - Ovisnost lomne žilavosti o temperaturi sinteriranja šarže SH 4

Srednje vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu šarže SH 4 kreću se u rasponu od 8,31 do 8,39 MN/m$^{3/2}$ i gotovo su jednake za sve temperature sinteriranja. Maksimalna srednja vrijednost lomne žilavosti po Palmqvistu izmjerena je na uzorku SH 4 - 2, sinteriranom na temperaturi od 1350 °C, i iznosi 8,39 MN/m$^{3/2}$, a minimalna na uzorku SH 3 - 1 i iznosi 8,31 MN/m$^{3/2}$. Ne postoji karakterističan trend ponašanja lomne žilavosti u ovisnosti o primijenjenoj temperaturi, a razlike u izmjerenim vrijednostima lomne žilavosti posljedica su rasipanja rezultata mjerenja. Usporedba izmjerenih vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu šarži SV 3, SV 4, SH 3 i SH 4 prikazana je na slikama 6.25. i 6.26.



Slika 6.25. - Usporedba izmjerenih vrijednosti lomne žilavosti šarži SV 3 i SH 3



Slika 6.26. - Usporedba izmjerenih vrijednosti lomne žilavosti šarži SV 4 i SH 4

Usporedbom izmjerenih vrijednosti lomne žilavosti šarži SV 3 i SH 3, te SV 4 i SH 4, može se zaključiti da su srednje vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu znatno niže za šarže SH 3 i SH 4 dobivene postupkom sinter HIP-a. Niže vrijednosti lomne žilavosti posljedica su prisutnosti η-faze koja je evidentirana na uzorcima šarži SH 3 i SH 4. Iz navedenoga primjera može se vidjeti negativan utjecaj η-faze na konačne vrijednosti žilavosti. Maksimalna izmjerena srednja vrijednost žilavosti po Palmqvistu u slučaju tvrdog metala sastava WC6%Co zabilježena je kod uzorka SV 3 - 3 dobivenog postupkom sinteriranja u atmosferi vodika i iznosi 9,17 MN/m$^{3/2}$. Minimalna srednja vrijednost izmjerena je na uzorku SH 3 - 1 dobivenom postupkom sinter HIP-a pri temperaturi od 1320 °C. Usporedbom izmjerenih vrijednosti žilavosti šarži SV 3 i SV 4 polaznog praha različite veličine zrna i specifične površine može se zaključiti da su izmjerene vrijednosti žilavosti šarži gotovo iste.

6.6 Analiza jednolikosti tvrdoće

6.6.1 Analiza jednolikosti tvrdoće 1D sustava za umjeravanje preciznih mjernih skala

Analiza jednolikosti tvrdoće određene mjerenjem duljine dijagonala Vickersovih otisaka provedena je analizom varijance, ANOVA, s jednim promjenljivim faktorom, koja je najčešća primjenjivana metoda usporedbe aritmetičkih sredina više osnovnih skupova. Analiza je provedena u svrhu ispitivanja utjecaja mjesta mjerenja na izmjerene vrijednosti dijagonale otisaka testiranjem hipoteze o jednakosti aritmetičkih sredina više osnovnih skupova. Postavljena hipoteza glasi:

Hipoteza H_0 : Aritmetičke sredine svih osam osnovnih skupova odnosno podjela jesu jednake.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 .... = \mu_8 = \mu \quad (6.1.)$$

Hipoteza H_1 : Bar jedna skupina odnosno podjela ima aritmetičku sredinu različitu od μ.

$$H_1: \mu_j \neq \mu \quad (6.2.)$$

Model analize varijance mjerenja tvrdoće HV1 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala za preliminarnu referentnu pločicu tvrdoće SH 1 - 1 prikazan je u tablici 6.4.

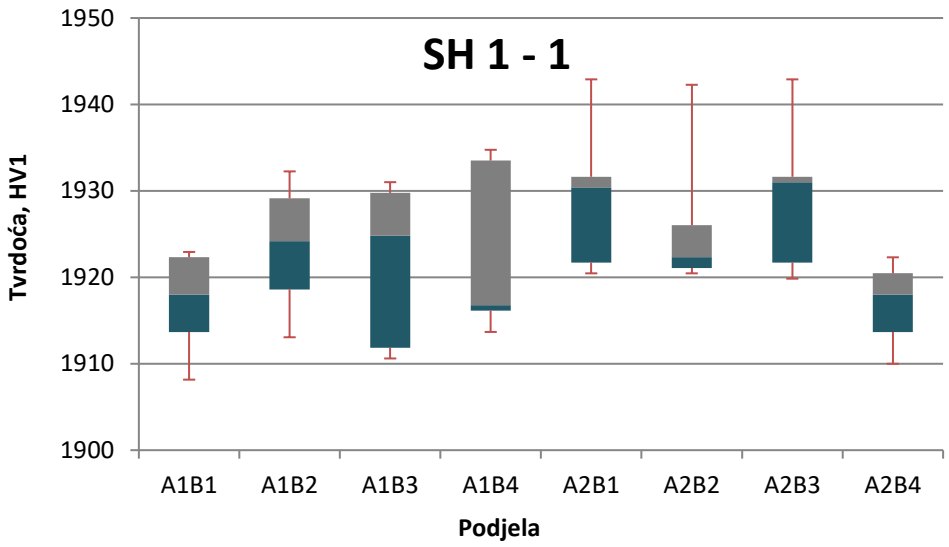
Tablica 6.4. - Model analize varijance mjerenja tvrdoće HV1 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala referentne pločice SH 1 - 1

Redni broj mjerenja	Podjela							
	A1B1	A1B2	A1B3	A1B4	A2B1	A2B2	A2B3	A2B4
1.	1922,9	1932,3	1931,0	1916,1	1930,4	1942,3	1931,0	1922,3
2.	1913,7	1924,2	1924,8	1916,8	1920,5	1921,1	1919,8	1913,7
3.	1908,2	1918,6	1910,6	1934,8	1921,7	1926,0	1921,7	1910,0
4.	1922,3	1913,1	1911,8	1913,7	1942,9	1920,5	1942,9	1920,5
5.	1918,0	1929,1	1929,8	1933,5	1931,6	1922,3	1931,6	1918,0
$\overline{X_j}$	**1917,0**	**1923,4**	**1921,6**	**1923,0**	**1929,4**	**1926,4**	**1929,4**	**1916,9**

Za svaku podjelu izračunata je aritmetička sredina podjele prema izrazu [56]:

$$\overline{X_j} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{ij}}{n}; j = 1,2.,3..k \quad (6.3.)$$

Boxplot-prikaz (prikaz "kutija-brkovi") izmjerenih vrijednosti tvrdoće HV1 svake pojedine podjele referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1 prikazan je na slici 6.27.



Slika 6.27. - Boxplot-prikaz izmjerenih vrijednosti tvrdoća HV1 pločice SH 1 - 1 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Slika 6.27. prikazuje izmjerene vrijednosti tvrdoće od donjega do gornjega kvartila s gornjim i donjim horizontalnim linijama koji predstavljaju maksimalne i minimalne vrijednosti izmjerenih tvrdoća za svaku pojedinu podjelu. Vidljivo je da se izmjerene vrijednosti tvrdoće kreću u rasponu od 1908,2 HV1 do 1942,9 HV1. Minimalna vrijednost tvrdoće izmjerena je u podjeli A1B1, dok je maksimalna vrijednost tvrdoće izmjerena u podjelama A2B1 i A2B3. Na izmjerene vrijednosti tvrdoća primijenjena je ANOVA jednadžba koja glasi [56]:

$$\sum_{j=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_j}\left(X_{ij}-\overline{X}\right)^2=\sum_{j=1}^{K}n_j(\overline{X_j}-\overline{X})^2+\sum_{j=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_j}\left(X_{ij}-\overline{x_j}\right)^2 \tag{6.4.}$$

$$SKO_{UKUPNO} = SKO_{UNUTAR\ UZORAKA,}\ SSW + SKO_{IZMEĐU\ UZORAKA,}\ SKO$$

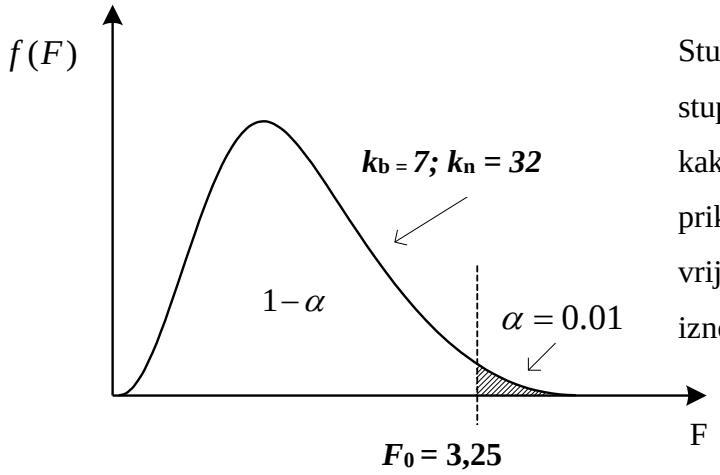
Na temelju izračunatih vrijednosti zbrojeva kvadrata provedena je analiza varijance odnosno izračunate su vrijednosti sredina kvadrata odstupanja primjenom matematičkih izraza [56]:

$$MSB=\frac{SKO}{K-1};\quad MSW=\frac{SSW}{N-k} \tag{6.5.}$$

gdje su *MSB* srednji kvadrat odstupanja između uzoraka, *MSW* srednji kvadrat odstupanja unutar uzoraka. Određivanje sredina kvadrata odstupanja bilo je nužno za testiranje hipoteze H_0, pri čemu je primijenjen F-test. Varijabla F-razdiobe definirana je matematičkim izrazom sa stupnjevima slobode $k_b = k-1$ i $k_n = N-k$ matematičkim izrazom [56]:

$$F = \frac{MSB}{MSW} \tag{6.6.}$$

Hipoteza H_0 prihvaća se ako je $F_{rač.} < F_{\alpha(k-1,\, n-k)}$. Za stupnjeve slobode određena je tablična F-vrijednost za razinu signifikantnosti 1%.



Stupanj slobode brojnika, k_b, iznosi *7*, dok stupanj slobode nazivnika, k_n, iznosi 32, kako je prikazano na slici 6.27. Za prikazane stupnjeve slobode tablična vrijednost F_0 za 1% signifikantnosti iznosi 3,25.

Slika 6.28. - F-vrijednost za razinu signifikantnosti 1%

Analiza varijance sa specifičnim izračunatim vrijednostima referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1 prikazana je u tablici 6.5.

Tablica 6.5. - Analiza varijance tvrdoća HV1 određenih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala pločice SH 1 - 1

Varijanca	Zbroj kvadrata odstupanja	Stupanj slobode	Procjena varijance, srednji kvadrat odstupanja	$F_{rač.}$	$F_0(\alpha=0{,}01)$
Između podjela	840,8	7	120,1	**1,67**	**3,25**
Unutar podjela	2300,0	32	71,9	-	-
Ukupna	3140,8	40	-	-	-

Iz tablice analize varijance vidi se da je $F_{rač.}$ manji od teorijske vrijednosti F_0 te se hipoteza H_0 smatra istinitom. Može se prihvatiti pretpostavka da su aritmetičke sredine svih osam skupova odnosno podjela jednake i da mjesto mjerenja ne utječe na izmjerene vrijednosti tvrdoće. Sukladno tome, na temelju provedene analize varijance može se zaključiti da referentnu pločicu tvrdoće SH 1 - 1 karakterizira jednolikost tvrdoće cijele ispitne površine.

Jednolikost tvrdoće ispitne površine reuzultat je optimalnih, ispravno odabranih parametara tehnološkog postupka dobivanja i, posljedično tome, homogenosti mikrostrukture.

Također, na temelju provedenih mjerenja tvrdoće na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala određena je referentna vrijednost tvrdoće referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1. Referentna vrijednost tvrdoće predstavlja zajedničku aritmetičku sredinu izmjerenih vrijednosti tvrdoće svih osam podjela i određena je matematičkim izrazom [56]:

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n_j}\sum_{j=1}^{k} X_{ij}}{n} = \overline{H} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} H_i \qquad (6.7.)$$

gdje je:

n - broj podjela, broj otisaka

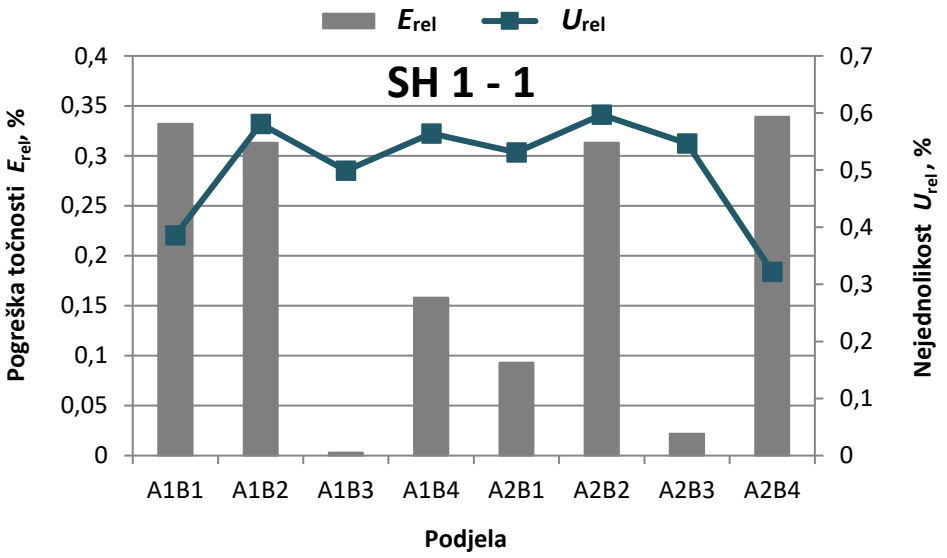
H_i - srednja vrijednost tvrdoće podjele, tvrdoća svakoga pojedinog otiska

Odstupanje od referentne vrijednosti i nejednolikost tvrdoće svake od podjela referentne pločice SH 1 - 1 prikazano je u tablici 6.6.

Tablica 6.6. - Odstupanje od referentne vrijednosti i nejednolikost tvrdoće podjela pločice SH 1 - 1 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Referentna vrijednost tvrdoće	Oznaka podjele	Srednja vrijednost tvrdoće	Devijacija HV	Pogreška točnosti E_{rel} %	Nejednolikost U_{rel}, %
	A1B1	1917,0	-6,4	0,332	0,386
	A1B2	1923,4	6,0	0,313	0,581
	A1B3	1921,6	0,0	0,003	0,499
1923,4	A1B4	1923,0	3,0	0,158	0,564
	A2B1	1929,4	-1,8	0,093	0,531
	A2B2	1926,4	6,0	0,313	0,597
	A2B3	1929,4	-0,4	0,022	0,547
	A2B4	1916,9	-6,5	0,339	0,322

Kako je vidljivo iz tablice 6.6., izračunate su devijacije odnosno odstupanje izraženo kao pogreška točnosti izmjerenih vrijednosti tvrdoća svake od podjela u odnosu na referentnu vrijednost tvrdoće. Grafički prikaz odstupanja od referentne vrijednosti i nejednolikost tvrdoće u ovisnosti o podjeli referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1 prikazan je na slici 6.29.



Slika 6.29. - Grafički prikaz odstupanja od referentne vrijednosti i nejednolikost tvrdoće podjela pločice SH 1 - 1 određenih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Nejednolikost izmjerenih vrijednosti tvrdoća HV1 ispitne površine referentne pločice SH 1 - 1 kreće se u rasponu 0,322 - 0,597% i podudara se s nejednolikosti tvrdoće prethodno određenih mjernom metodom HV30. Ovdje je važno napomenuti da nejednolikost tvrdoće referentnih pločica tvrdoće za mjernu metodu HV1 ne smije biti veća od 2%, sukladno normi EN ISO 6507-3. Izmjerene vrijednosti znatno su bolje od graničnih vrijednosti propisanih normom. U slučaju primijenjenog opterećenja od 9,807 N, važno je istaknuti da dijagonala Vickersova otiska iznosi približno 30 µm, što je izuzetno mala vrijednost. U slučaju takvih dimenzija, subjektivnost mjerenja znatno utječe na izmjerene vrijednosti tvrdoće. Razlika u očitanju od samo 1 µm uzrokuje promjenu tvrdoće od gotovo 100 HV, što je signifikantna promjena. Na temelju izračunatih vrijednosti može se zaključiti da nejednolikost tvrdoće radijalnih i kružnih podjela nije značajna te da referentna vrijednost tvrdoće može biti reprezentativna za cijelu ispitnu površinu referentne pločice tvrdoće. Maksimalno odstupanje od referentne vrijednosti zabilježeno je u podjeli A2B4 i iznosi 0,339%. Kako je vidljivo iz slike, najmanje odstupanje od referentne vrijednosti zabilježeno je u slučaju podjela A1B3 i A2B3.

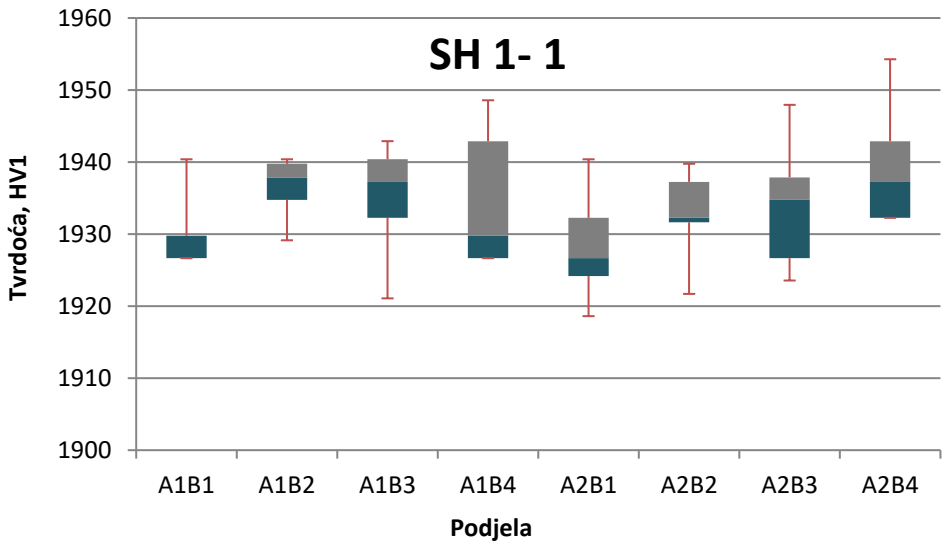
6.6.2 Analiza jednolikosti tvrdoće primarnog etalona mikrotvrdoće

Analiza jednolikosti tvrdoća ispitne površine referentne pločice tvrdoće oznake SH 1 – 1, određenih na primarnom etalonu mikrotvrdoće u PTB-u, provedena je metodom analize varijance, kao i u slučaju tvrdoća izmjerenih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala. Model analize varijance mjerenja tvrdoće uzorka SH 1 - 1 na primarnom etalonu mikrotvrdoće prikazan je u tablici 6.7.

Tablica 6.7. - Model analize varijance mjerenja tvrdoće HV1 na primarnom etalonu mikrotvrdoće pločice SH 1 - 1

Redni broj mjerenja	Podjela							
	A1B1	**A1B2**	**A1B3**	**A1B4**	**A2B1**	**A2B2**	**A2B3**	**A2B4**
1.	1926,7	1929,1	1932,3	1942,9	1926,7	1921,7	1923,6	1937,3
2.	1940,4	1937,9	1921,1	1926,7	1940,4	1939,8	1934,8	1954,3
3.	1929,8	1939,8	1937,3	1929,8	1918,6	1937,3	1926,7	1932,3
4.	1926,7	1934,8	1940,4	1948,6	1932,3	1931,6	1937,9	1942,9
5.	1929,8	1940,4	1942,9	1926,7	1924,2	1932,3	1947,9	1932,3
$\overline{X}_j$	**1930,6**	**1936,4**	**1934,8**	**1934,9**	**1928,4**	**1932,5**	**1934,2**	**1939,8**

Za svaku podjelu, kao i kod vrijednosti određenih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala, izračunata je aritmetička sredina uzorka $\overline{X}_j$. Box plot - prikaz izmjerenih vrijednosti tvrdoća na primarnom etalonu mikrotvrdoće svake pojedine podjele referentne pločice tvrdoće SH 1-1 prikazan je na slici 6.30.



Slika 6.30. - Boxplot - prikaz izmjerenih vrijednosti tvrdoća HV1 pločice SH 1 - 1 na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Box plot prikazuje izmjerene vrijednosti tvrdoće od donjega do gornjega kvartila s gornjim i donjim horizontalnim linijama, koji predstavljaju maksimalne i minimalne vrijednosti izmjerenih tvrdoća za svaku pojedinu podjelu. Vidljivo je da se izmjerene vrijednosti tvrdoće kreću u rasponu 1918,6 - 1954,3 HV1. Minimalna vrijednost tvrdoće izmjerena je u podjeli A2B1, a maksimalna je vrijednost tvrdoće izmjerena u podjeli A2B4.

Na izmjerene vrijednosti tvrdoća primijenjena je ANOVA jednadžba. Na temelju izračunatih vrijednosti zbrojeva kvadrata provedena je analiza varijanci, odnosno izračunate su vrijednosti sredina kvadrata odstupanja.

Tablica 6.8. - Analize varijance tvrdoća pločice SH 1 - 1 izmjerenih na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Varijanca	Zbroj kvadrata odstupanja	Stupanj slobode	Procjena varijance, srednji kvadrat odstupanja	$F_{rač.}$	$F_0(\alpha=0{,}01)$
Između podjela	426,3	7	60,897	**0,93**	**3,25**
Unutar podjele	2105,0	32	65,781	-	-
Ukupna	2531,3	40	-	-	-

Na temelju analize varijance vidljivo je da je $F_{rač.}$ manji od teorijske vrijednosti F_0, kao i kod tvrdoća izmjerenih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala. Aritmetičke sredine svih osam skupova odnosno podjela jednake su pa mjesto mjerenja ne utječe na izmjerene vrijednosti tvrdoće. Usporedbom dobivenih vrijednosti $F_{rač.}$ analize varijance tvrdoća, izmjerenih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala i primarnom etalonu mikrotvrdoće, vidljivo je da je $F_{rač.}$ manji kod primarnog etalona mikrotvrdoće.

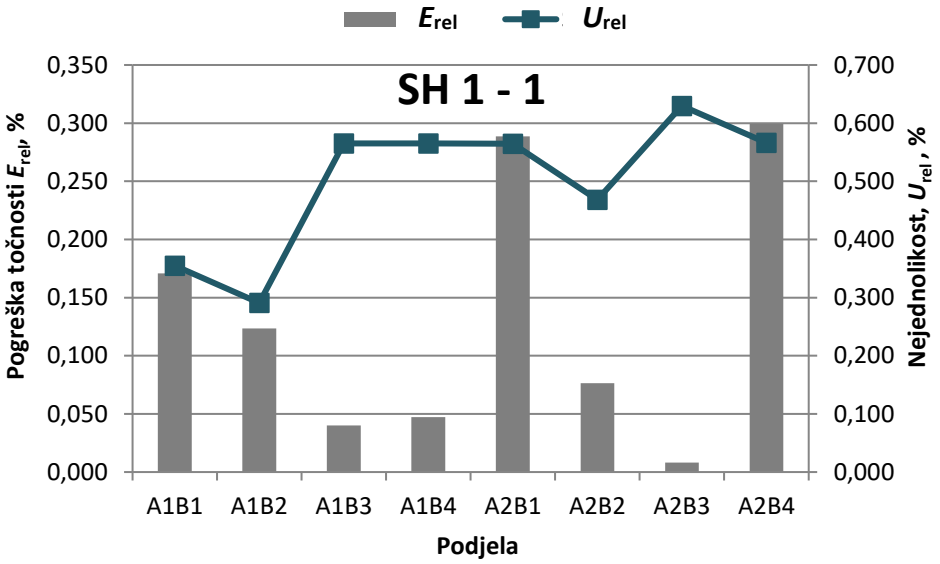
Provedenom analize varijance vrijednosti tvrdoća određenih na primarnom etalonu tvrdoće potvrđena je prethodno ustanovljena konstatacija da preliminarnu referentnu pločicu tvrdoće po Vickersu oznake SH 1 - 1 karakterizira jednolikost tvrdoće cijele ispitne površine. Srednja vrijednost tvrdoće može se proglasiti referentom vrijednošću jer je određena na primarnom etalonu tvrdoće koji se primjenjuje za umjeravanje primarnih pločica tvrdoće. Odstupanje od referentne vrijednosti tvrdoće određene na primarnom etalonu mikrotvrdoće i jednolikost/nejednolikost izmjerenih vrijednosti tvrdoća svake od podjela prikazani su u tablici 6.9.

Tablica 6.9. - Odstupanje od referentne vrijednosti i nejednolikost tvrdoće pločice SH 1 - 1 na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Referentna vrijednost tvrdoće	Oznaka podjele	Srednja vrijednost tvrdoće, HV1	Devijacija, HV	Pogreška točnosti, E_{rel} %	Nejednolikost, U_{rel} %
1934,0	A1B1	1930,6	-3,30	0,171	0,355
	A1B2	1936,4	2,39	0,123	0,291
	A1B3	1934,8	0,78	0,040	0,565
	A1B4	1934,9	0,91	0,047	0,565
	A2B1	1928,4	-5,58	0,289	0,564
	A2B2	1932,5	-1,48	0,076	0,468
	A2B3	1934,2	0,16	0,008	0,630
	A2B4	1939,8	5,79	0,299	0,566

Minimalna vrijednost nejednolikosti iznosi 0,291% i zabilježena je u podjeli A1B2, dok maksimalna iznosi 0,630% i zabilježena je u podjeli A2B3. Maksimalna dopuštena nejednolikost tvrdoće, U_{rel}, mjerne metode HV1 za vrijednosti tvrdoća > 225 HV iznosi 2%.

Postignute vrijednosti nejednolikosti znatno su manje od propisanog zahtjeva norme ISO 6507-3. Grafički prikaz odstupanja od referentne vrijednosti i nejednolikost tvrdoće, u ovisnosti o podjeli referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1, prikazani su na slici 6.31.



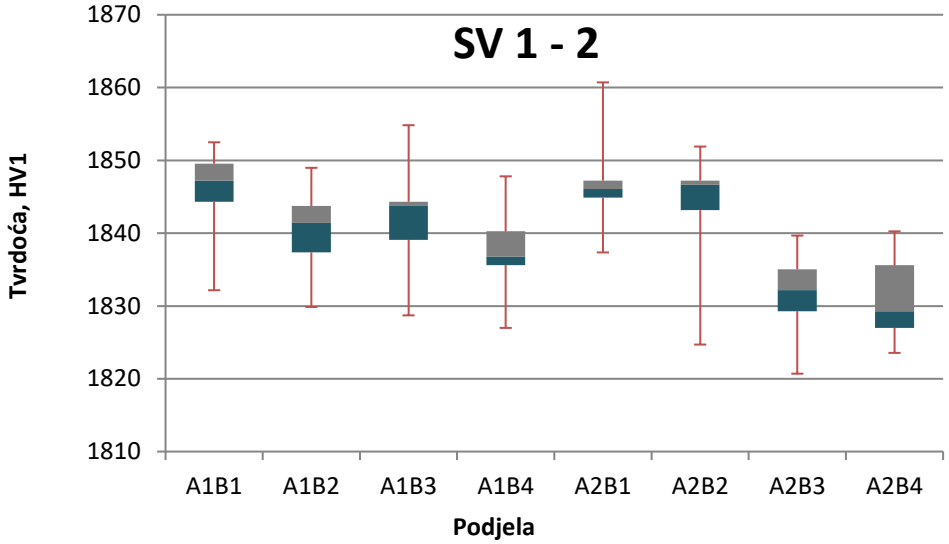
Slika 6.31. - Grafički prikaz odstupanja od referentne vrijednosti i nejednolikost tvrdoće podjela pločice SH 1 - 1 na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Važno je naglasiti da su postignute vrijednosti nejednolikosti tvrdoće pločice SH 1 - 1 gotovo dvostruko manje od nejednolikosti referentne pločice tvrdoće stranog proizvođača oznake SRM, koja iznosi 1%. Smanjenje nejednolikosti imat će kao krajnji rezultat smanjenje mjerene nesigurnosti umjeravanja referentnih pločica tvrdoće, a posljedično tome i smanjenje mjerne nesigurnosti umjeravanja tvrdomjera indirektnom metodom te, u konačnici, smanjenje mjerne nesigurnosti mjerenja tvrdoće. Postignute mikrostrukturne karakteristike utjecale su na mjeriteljske karakteristike referentnih pločica tvrdoće. Razvijene referentne pločice tvrdoće po Vickersu posjeduju bolje mjeriteljske karakteristike od postojećih.

6.6.3 Usporedba jednolikosti tvrdoće referentnih pločica tvrdoće dobivenih različitim postupcima metalurgije praha

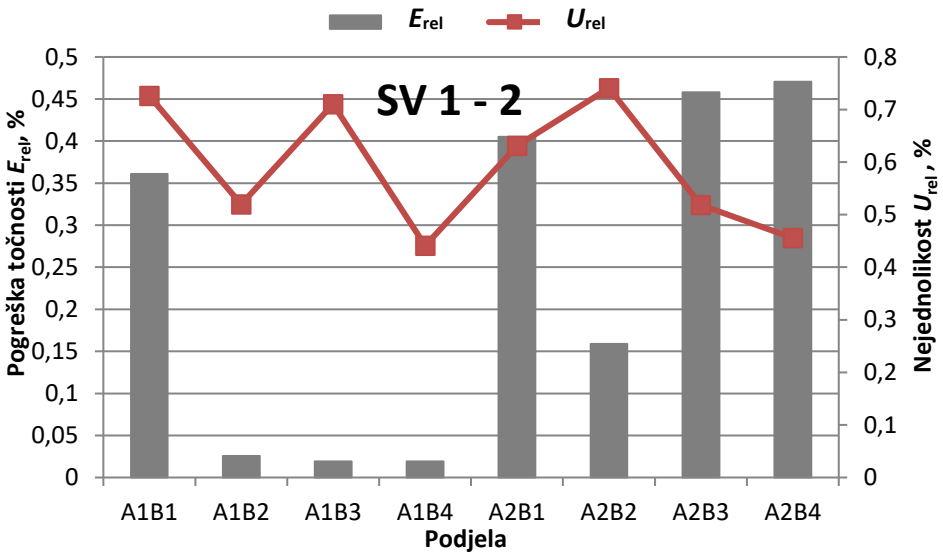
U svrhu usporedbe jednolikosti tvrdoća referentnih pločica tvrdoće po Vickersu, dobivenih različitim postupcima metalurgije praha, izvršena je analiza nejednolikosti tvrdoće referentne pločice tvrdoće SV 1 - 2 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala i primarnom etalonu mikrotvrdoće. Model analize varijance s izmjerenim vrijednostima tvrdoće uzoraka SV 1 - 2 na oba uređaja prikazan je u tablicama P - 6.1. i P - 6.2. u prilogu. Boxplot-

prikaz izmjerenih vrijednosti tvrdoća HV1 pločice SV 1 - 2 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala prikazan je na slici 6.32.



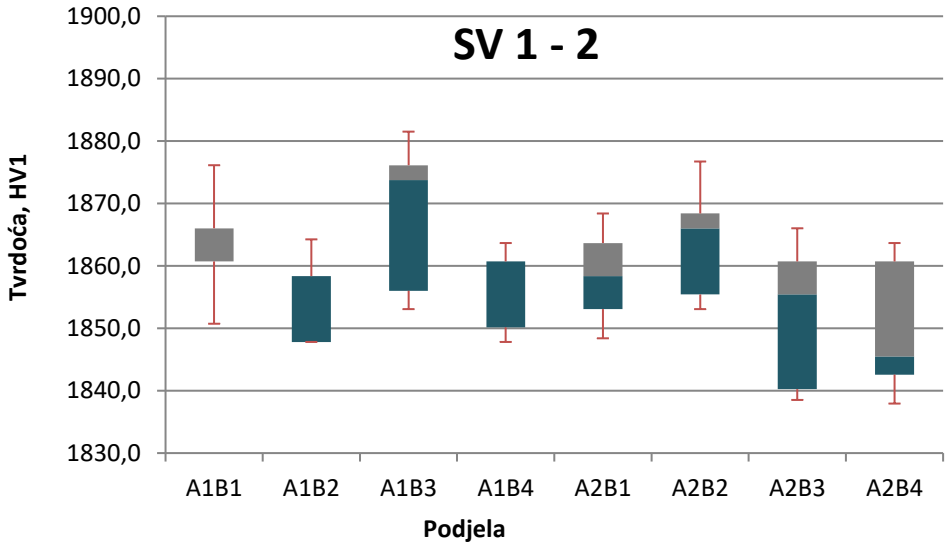
Slika 6.32. - Boxplot-prikaz izmjerenih vrijednosti tvrdoća HV1 pločice SV 1 - 2 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Slika 6.32. prikazuje izmjerene vrijednosti tvrdoće od donjega do gornjega kvartila s gornjim i donjim horizontalnim linijama koji predstavljaju maksimalne i minimalne vrijednosti izmjerenih tvrdoća za svaku pojedinu podjelu. Vidljivo je da se izmjerene vrijednosti tvrdoće kreću u rasponu od 1820,7 HV1 do 1860,7 HV1. Minimalna vrijednost tvrdoće izmjerena je u podjeli A2B3, dok je maksimalna vrijednost tvrdoće izmjerena u podjeli A2B1. Na izmjerene vrijednosti tvrdoće primijenjena je ANOVA jednadžba kao i u slučaju pločice SH 1 - 1 sukladno matematičkom izrazu 6.4. Izračunate su vrijednosti sredina kvadrata odstupanja primjenom matematičkih izraza 6.5. te je testirana hipoteza H_0, pri čemu je primijenjen F-test. Varijabla F-razdiobe određena je matematičkim izrazom 6.6. Tablica analize varijance tvrdoća HV 1 uzorka SV 1 - 2 određenih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala prikazana je u tablici P-6.3. u prilogu. Iz tablice analize varijance vidi se da je $F_{rač.}$ manji od teorijske vrijednosti F_0 te se hipoteza H_0 smatra istinitom. Može se prihvatiti pretpostavka da su aritmetičke sredine svih osam skupova odnosno podjela jednake i da mjesto mjerenja ne utječe na izmjerene vrijednosti tvrdoće. Sukladno tome, na temelju provedene analize varijance može se zaključiti da referentnu pločicu tvrdoće SV 1 - 2 karakterizira jednolikost tvrdoće cijele ispitne površine. Odstupanje od referentne vrijednosti tvrdoće određenih u laboratorijima LIMS-a i LFSB-a i jednolikost/nejednolikost izmjerenih vrijednosti tvrdoća svake od podjela pločice SV 1 - 2 prikazane su u tablici P-6.4. u prilogu te grafički na slici 6.33.



Slika 6.33. - Grafički prikaz odstupanja od referentne vrijednosti i nejednolikost tvrdoće podjela pločice SV 1 - 2 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

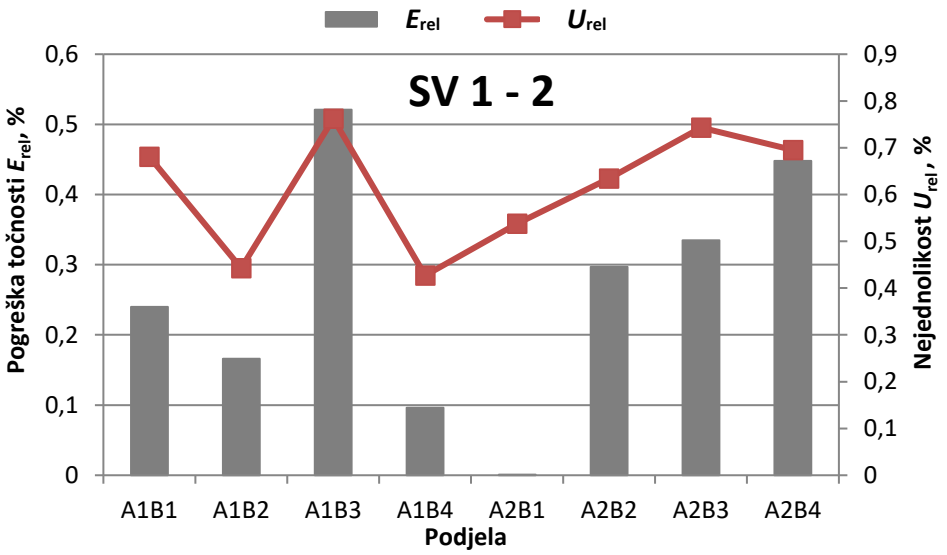
Boxplot-prikaz izmjerenih vrijednosti tvrdoća HV1 pločice SV 1 - 2 na primarnom etalonu mikrotvrdoće prikazan je na slici 6.34.



Slika 6.34. - Box plot - prikaz izmjerenih vrijednosti tvrdoće HV1 pločice SV 1 - 2 na primarnom etalonu tvrdoće

Vidljivo je da se izmjerene vrijednosti tvrdoće kreću u rasponu od 1837,9 HV1 do 1881,5 HV1. Minimalna vrijednost tvrdoće izmjerena je u podjeli A2B4, a maksimalna vrijednost tvrdoće izmjerena je u podjeli A1B3. Na izmjerene vrijednosti tvrdoća primijenjena je ANOVA jednadžba, kao i na prethodne uzorke. Tablica analize varijance pločice SV 1 - 2 prikazana je u tablici P-6.5. u prilogu. Na temelju provedene analize varijance može se prihvatiti

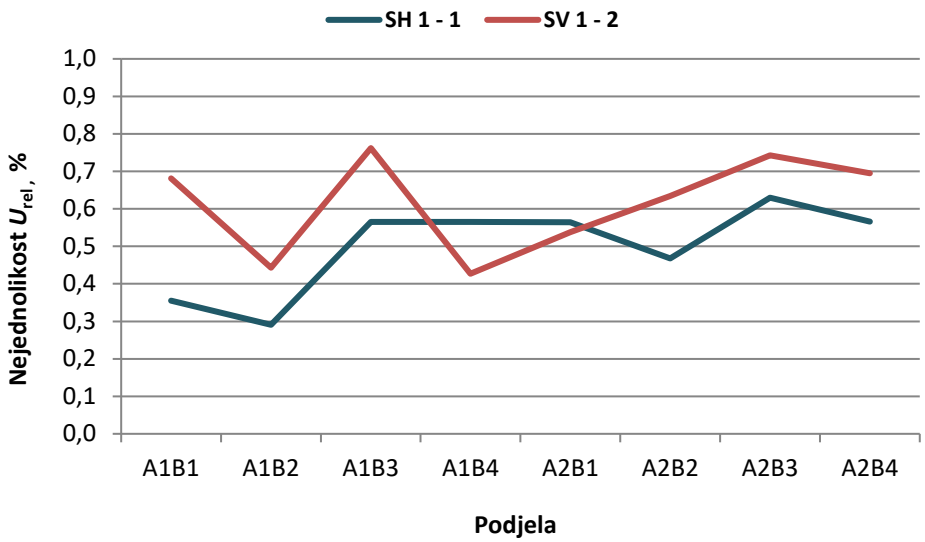
pretpostavka da su aritmetičke sredine svih osam skupova odnosno podjela jednake, kao i kod uzorka SH 1 - 1. Mjesto mjerenja ne utječe na izmjerene vrijednosti tvrdoće koje su određene na primarnom etalonu mikrotvrdoće. Usporedbom dobivenih vrijednosti $F_{rač.}$ analize varijance tvrdoća izmjerenih na uzorku SH 1 - 1 i tvrdoća izmjerenih na uzorku SV 1 - 2 vidljivo je da je $F_{rač.}$ manji kod uzorka SH 1 - 1. Drugim riječima, rizik odnosno vjerojatnost manja je u slučaju tvrdoća uzorka dobivenog postupkom sinter HIP-a. Odstupanja od referentne vrijednosti tvrdoće određenih na 1D sustavu za na primarnom etalonu mikrotvrdoće i jednolikost/nejednolikost izmjerenih vrijednosti tvrdoća svake od podjela uzorka SV 1 - 2 prikazani su u tablici P-6.6. u prilogu, te grafički na slici 6.35.



Slika 6.35. - Grafički prikaz odstupanja od referentne vrijednosti i nejednolikost tvrdoće pločice SV 1 - 2 na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Minimalna vrijednost nejednolikosti iznosi 0,427% i zabilježena je u podjeli A1B4, a maksimalna iznosi 0,762% i zabilježena je u podjeli A1B2. Postignute vrijednosti nejednolikosti znatno su manje od propisanog zahtjeva norme ISO 6507-3, kao i kod referentne pločice tvrdoće oznake SH 1 - 1.

Usporedba nejednolikosti tvrdoća uzoraka SH 1 - 1 i SV 1 – 2, dobivenih različitim postupcima metalurgije praha, određenih na primarnom etalonu mikrotvrdoće prikazana je na slici 6.36.



Slika 6.36. - Nejednolikost tvrdoća u ovisnosti o postupku dobivanja

Kako je vidljivo iz dijagrama, u samo jednoj podjeli, A1B4, zabilježena je jednolikija tvrdoća kod pločice SV 1 - 2 koja je dobivena postupkom sinteriranja u atmosferi vodika. Usporedbom jednolikosti tvrdoća pločica dobivenih različitim postupcima metalurgije praha ustanovljeno je da ispitna površina pločice SH 1 - 1 bilježi manje rasipanje izmjerenih vrijednosti tvrdoće. Stoga bi se moglo reći da postupak dobivanja utječe na jednolikost tvrdoće ispitne površine referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Ovdje je bitno za napomenuti da su razlike u jednolikosti male i mogu biti posljedica pogreške mjerenja.

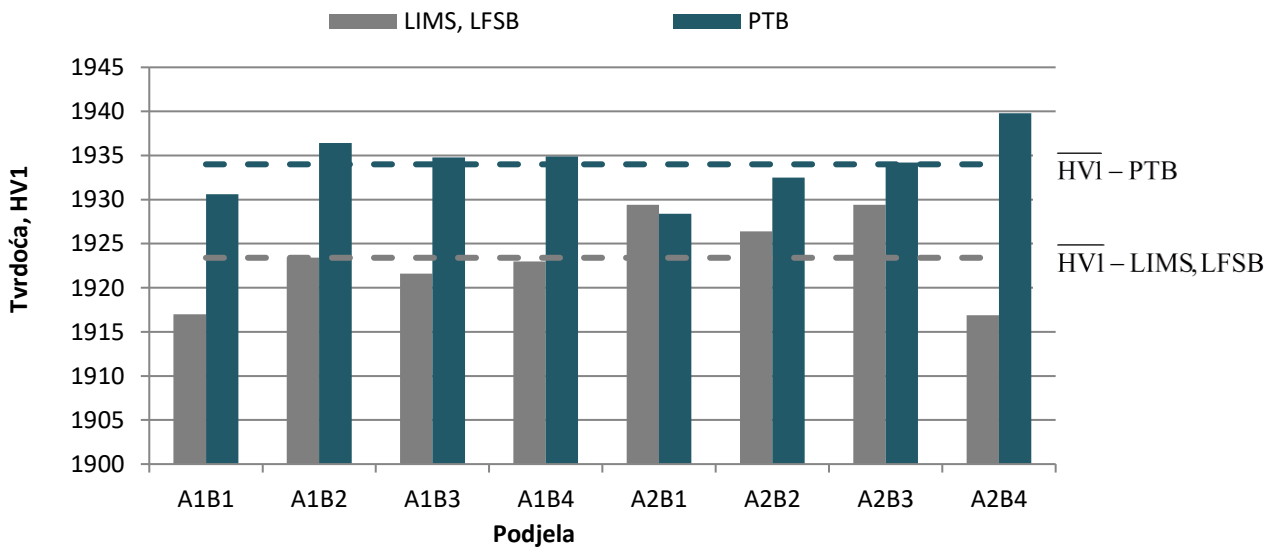
6.6.4 Analiza interkomparacijskih mjerenja

Analiza interkomparacijskih mjerenja referentne pločice tvrdoće SH 1 -1 provedena je radi određivanja utjecaja instrumenta mjerenja na izmjerene vrijednosti tvrdoće. Budući da je u svrhu doktorske disertacije razvijen sustav za analizu veličine otiska u Nacionalnom laboratoriju za duljinu Fakulteta strojarstva i brodogradnje, interkomparacijskim mjerenjima bio je cilj potvrđivanje pouzdanosti mjernih rezultata.

Tablica 6.10. - Usporedba rezultata interkomparacijskih mjerenja pločice SH 1 - 1

Oznaka podjele	LABORATORIJ					
	LIMS+LFSB			PTB		
	Srednja vrijednost tvrdoće, HV1	Referentna vrijednost tvrdoće, HV1	Nejednolikost Urel, %	Srednja vrijednost tvrdoće, HV1	Referentna vrijednost tvrdoće, HV1	Nejednolikost Urel, %
A1B1	1917,0		0,386	1930,6		0,355
A1B2	1923,4		0,581	1936,4		0,291
A1B3	1921,6		0,499	1934,8		0,565
A1B4	1923,0	**1923,4**	0,564	1934,9	**1934,0**	0,565
A2B1	1929,4		0,531	1928,4		0,564
A2B2	1926,4		0,597	1932,5		0,468
A2B3	1929,4		0,547	1934,2		0,630
A2B4	1916,9		0,322	1939,8		0,566

Grafički prikaz usporedbe interkomparacijskih mjerenja prikazan je na slici 6.37.



Slika 6.37. - Grafički prikaz interkomparacijskih mjerenja na pločici SH 1-1

Iz dijagrama je uočljivo da su niže vrijednosti tvrdoća svih podjela i, posljedično tome, referentna vrijednost tvrdoće određene na temelju analize otisaka indentacije ostvarenih na referentnom etalonu tvrdoće i naknadno analiziranih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih

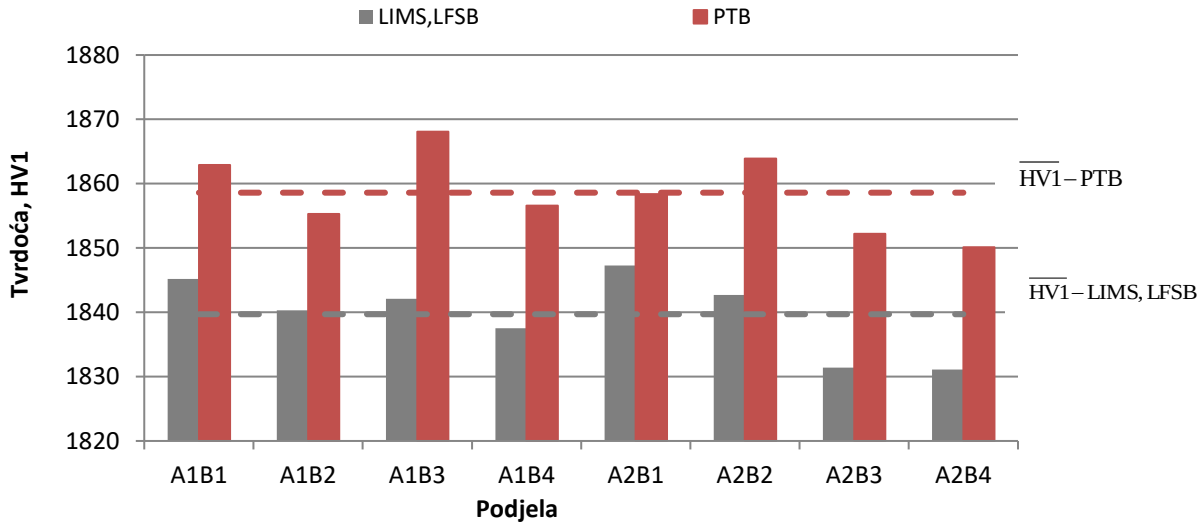
mjernih skala, LIMS i LFSB. Kako je vidljivo, referentna vrijednost tvrdoće određene na temelju analize otisaka - ostvarenih na referentnom etalonu tvrdoće i analiziranih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala - iznosi 1923,4 HV1, a referentna vrijednost tvrdoće određena na primarnom etalonu mikrotvrdoće iznosi 1934,0 HV1. Referentne vrijednosti izmjerenih tvrdoća razlikuju se za 10 HV1, što je unutar nesigurnosti tvrdomjera na kojima su provedena mjerenja i nesigurnosti umjeravanja samih referentnih pločica tvrdoće. Najveće odstupanje srednjih vrijednosti izmjerenih tvrdoća zabilježeno je u podjeli A2B4 i ono iznosi 22,9 HV1, dok je najmanje odstupanje referentnih vrijednosti zabilježeno u podjeli A2B1 i iznosi svega 1HV.

Usporedba rezultata interkomparacijskih mjerenja pločice SV 1 - 2 prikazana je u tablici 6.11.

Tablica 6.11. - Usporedba rezultata interkomparacijskih mjerenja pločice SV 1 - 2

Oznaka podjele	LABORATORIJ					
	LIMS+LFSB			PTB		
	Srednja vrijednost tvrdoće, HV1	Referentna vrijednost tvrdoće, HV1	Nejednolikost *U*rel, %	Srednja vrijednost tvrdoće, HV1	Referentna vrijednost tvrdoće, HV1	Nejednolikost *U*rel, %
A1B1	1845,2	**1839,7**	0,552	1862,9	**1858,6**	0,681
A1B2	1840,3		0,520	1855,3		0,443
A1B3	1842,7		0,713	1868,1		0,762
A1B4	1837,5		0,441	1856,6		0,427
A2B1	1847,3		0,631	1858,4		0,538
A2B2	1842,7		0,741	1863,9		0,634
A2B3	1831,4		0,519	1852,2		0,743
A2B4	1831,1		0,456	1850,1		0,695

Grafički prikaz usporedbe interkomparacijskih mjerenja prikazan je na slici 6.38.



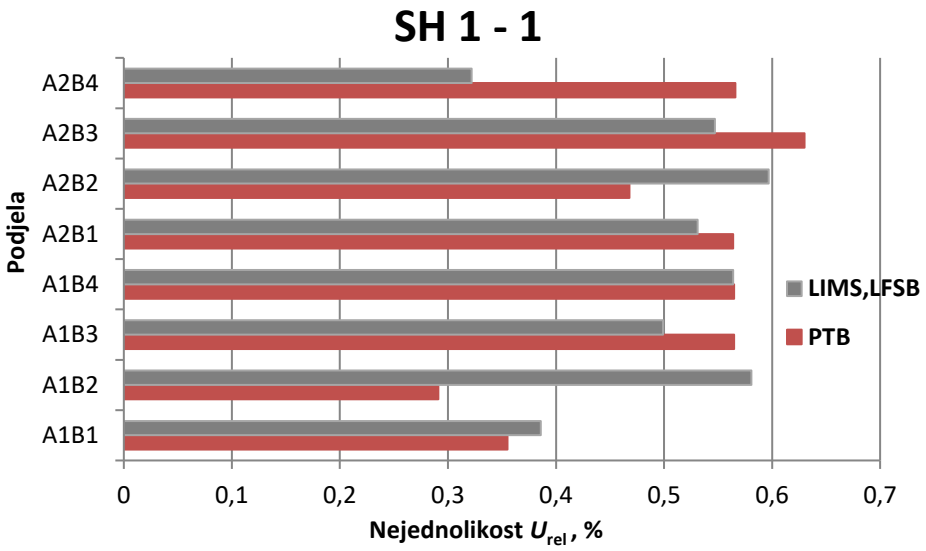
Slika 6.38. - Grafički prikaz interkomparacijskih mjerenja na pločici SV 1 - 2

Iz dijagrama je uočljivo da su niže vrijednosti tvrdoća svih podjela i, posljedično tome, referentna vrijednost tvrdoće određene na temelju analize otisaka indentacije ostvarenih na referentnom etalonu tvrdoće i naknadno analiziranih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala, LIMS i LFSB. Kako je vidljivo, referentna vrijednost tvrdoće određene na temelju analize otisaka - ostvarenih na referentnom etalonu tvrdoće i analiziranih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala - iznosi 1839,8 HV1, a referentna vrijednost tvrdoće određena na primarnom etalonu mikrotvrdoće iznosi 1858,6 HV1. Referentne vrijednosti izmjerenih tvrdoća razlikuju se za približno 20 HV1, što je unutar nesigurnosti tvrdomjera na kojima su provedena mjerenja i nesigurnosti umjeravanja samih referentnih pločica tvrdoće.

U slučaju interkomparacijskih mjerenja važno je naglasiti da se sustavi za opterećivanje korišteni prilikom indentacije razlikuju: direktno opterećivanje pomoću utega u laboratoriju PTB-a i polužni sustav pomoću utega u laboratoriju LIMS-a. Osim sustava za opterećivanje razlikovali su se i sustavi za očitanje veličine otiska - vrsta objektiva i povećanje korišteno za analizu Vickersovih otisaka. Objektiv korišten u PTB-u povećanja jest 500 puta, a u LFSB-u korišteno je povećanje 100 puta. Kamera DP70 koja je korištena za analizu otiska indentacije u oba je sustava ista. Navedene razlike zasigurno su utjecale na odstupanje mjernih rezultata. Utjecaj vrste objektiva i povećanja na rezultate mjerenja tvrdoće bit će predmet budućih istraživanja u svrhu poboljšanja mjerene sposobnosti sustava za očitanje veličine otiska LIMS i LFSB. Na temelju provedene analize može se zaključiti da je primarni cilj interkomparacijskih mjerenja ostvaren. Interkomparacijskim mjerenjima potvrđena je pouzdanost mjerenih rezultata određenih na referentnom etalonu tvrdoće i sustavu za mjerenje veličine otiska 1D sustava za umjeravanje preciznih mjernih skala, razvijenom za potrebe doktorske disertacije u

laboratorijima LIMS i LFSB. Navedeno otvara mogućnost LIMS i LFSB-u uključenje u međunarodna interkomparacijska mjerenja za mjernu veličinu tvrdoća i potvrđivanje najbolje mjerne sposobnosti istoga.

Uspredba nejednolikosti tvrdoće podjela referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1, određene u laboratorijima LIMS i LFSB i PTB-u, prikazana je na slici 6.39.



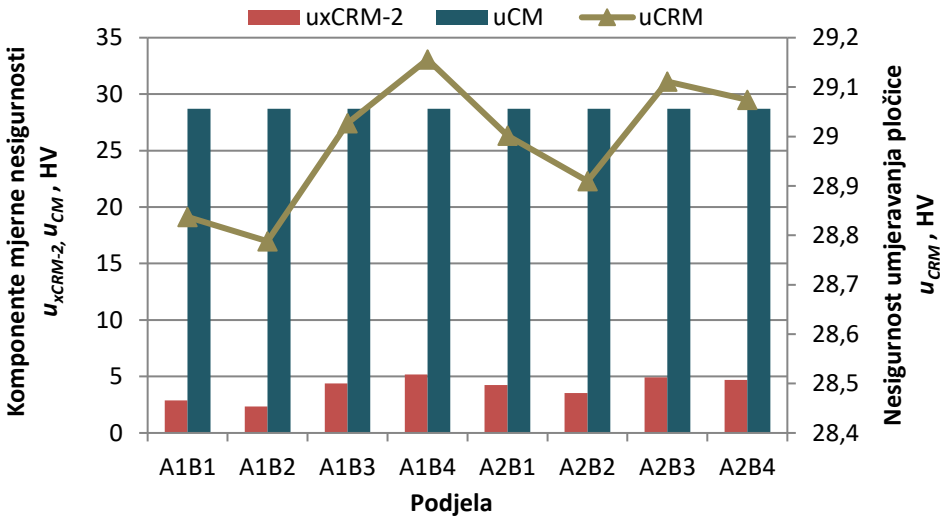
Slika 6.39. - Grafički prikaz interkomparacije nejednolikosti podjela pločice SH 1 - 1

Vidljivo je da se nejednolikost izmjerenih vrijednosti tvrdoća različitih podjela referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1 kreće u rasponu 0,3 - 0,6 %. Najmanja vrijednost nejednolikosti iznosi 0,291 % i izmjerena je u podjeli A1B2 na primarnom etalonu mikrotvrdoće, dok je najveća vrijednost 0,630 % izmjerena u podjeli A2B4, također na primarnom etalonu tvrdoće. Vrijednosti nejednolikosti određene na temelju rezultata mjerenja podjednake su kod oba tvrdomjera - primarnog etalona mikrotvrdoće i referentnog etalona tvrdoće. Vrijednosti nejednolikosti tvrdoće razlikuju se minimalno i mogu biti rezlutat subjektivnosti mjerenja. Može se zaključiti da instrument mjerenja nije utjecao na jednolikost mjerenja tvrdoće referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1.

6.7 Analiza mjerne nesigurnosti umjeravanja referentnih pločica tvrdoće

Dvije komponente utječu na mjernu nesigurnost umjeravanja referentnih pločica tvrdoće po Vickersu: nesigurnost tvrdomjera na kojem se provodi umjeravanje i nesigurnost zbog nejednolikosti tvrdoće ispitne površine. Komponenta koja znatno više utječe na mjernu nesigurnost umjeravanja jest nesigurnost tvrdomjera. Stoga je za smanjenje mjerne nesigurnosti ove komponente korišten primarni etalon mikrotvrdoće. Grafički prikaz doprinosa

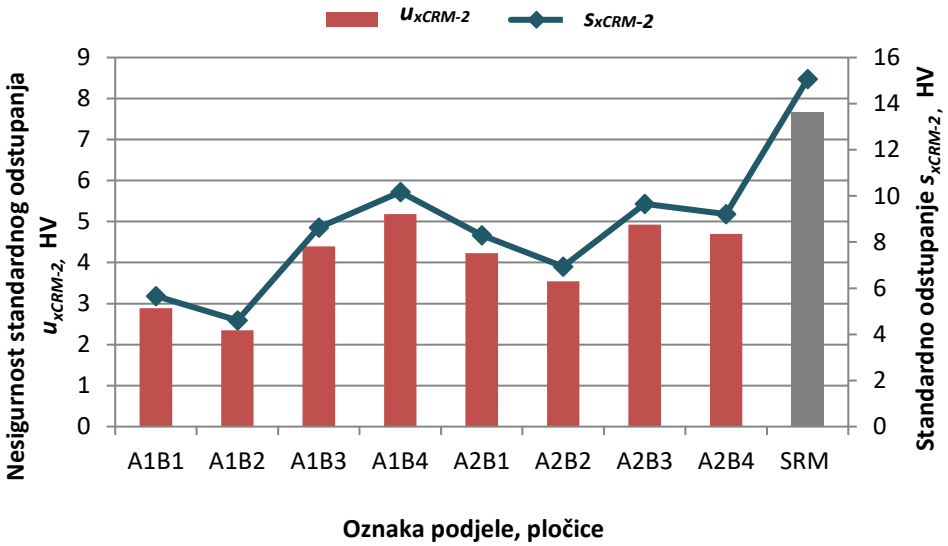
komponenata mjernih nesigurnosti ukupnoj mjernoj nesigurnosti umjeravanja referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1 za svaku pojedinu podjelu prikazan je na slici 6.40.



Slika 6.40. - Grafički prikaz doprinosa komponenata mjerne nesigurnosti ukupnoj nesigurnosti umjeravanja pločice SH 1 - 1

Vidljivo je da su vrijednosti mjerne nesigurnosti koje se odnose na tvrdomjer na kojem je provedeno umjeravanje jednake za sve podjele, zato što je pri proračunu korištena referentna vrijednost tvrdoće cijele ispitne površine, prethodno određena na temelju svih četrdeset otisaka. Mjerna nesigurnost tvrdomjera na kojem je provedeno umjeravanje predstavlja najbolju mjernu sposobnost i određena je matematičkim izrazom. Konačna vrijednost nesigurnosti umjeravanja referentne pločice tvrdoće ovisit će o komponenti nesigurnosti standardnog odstupanja zbog nejednolikosti tvrdoće ispitne površine. Stoga je nesigurnost umjeravanja najveća u podjeli A1B4, koja bilježi najveće standardno odstupanje odnosno devijaciju izmjerenih rezultata i iznosi 29,2 HV1. Najmanja vrijednost nesigurnosti umjeravanja postignuta je u podjeli A1B2 i iznosi 28,8 HV1. Kako je riječ o referentnoj pločici tvrdoće, vrijednosti tvrdoće približno 1930 HV1, nesigurnost umjeravanja iznosi gotovo 30 HV, što je oko 1,5 %.

Usporedba standardnog odstupanja, kao i nesigurnosti zbog standardnog odstupanja, tj. nejednolikosti tvrdoće ispitne površine referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1, sa već postojećom referentnom pločicom tvrdoće oznake SRM prikazana je na slici 6.41.



Slika 6.41. - Grafički prikaz usporedbe standardnog odstupanja i nesigurnosti standardnog odstupanja za pločice SH 1 - 1 i SRM

Vidljivo je da su vrijednosti standardnog odstupanja, a samim time i nesigurnosti standardnog odstupanja, znatno manje kod svih podjela referentne pločice tvrdoće SH 1-1 u odnosu na visokokvalitetnu referentnu pločicu tvrdoće oznake SRM stranog proizvođača, koja predstavlja standardan referentni materijal. Kako se vidi iz dijagrama, u pojedinim su podjelama vrijednosti standardnog odstupanja gotovo trostruko manje. Tako, primjerice, u podjeli A1B2 standardno odstupanje iznosi 4,605 HV, a kod referentne pločice tvrdoće SRM 2831 standardno odstupanje izmjerenih tvrdoća, određeno od strane proizvođača, iznosi 15,063 HV. Na temelju usporedbe može se zaključiti da su mjeriteljske karakteristike razvijene referentne pločice tvrdoće SH 1 - 1 bolje od mjeriteljskih karakteristika već postojeće referentne pločice.

7 ZAKLJUČAK

Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha bio je kompleksan proces na koji je utjecalo cijeli niz parametara tehnoloških postupaka dobivanja. Glavni cilj bio je razvoj materijala po prvi puta korištenog za referentnu pločicu tvrdoće po Vickersu koja će svojim mjeriteljskim karakteristikama biti bolja od postojećih te na taj način utjecati na smanjenje mjerne nesigurnosti mjerenja tvrdoće. Na temelju provedenih istraživanja može se donijeti niz zaključaka koje se odnose na primijenjene postupke dobivanja kao i na karakteristike referentnih pločica tvrdoće po Vickersu:

- Veličina zrna polaznog WC praha, inhibitori rasta zrna i sadržaj Co utječu na karakteristike referentnih pločica tvrdoće po Vickersu. Pločice uz dodatak VC kao inhibitora rasta zrna bilježe veći rast zrna pri svim temperaturama sinteriranja za oba primijenjena postupka metalurgije praha. U slučaju postupka sinteriranja u atmosferi vodika pri višim temperaturama uočen je abnormalan rast zrna i grupiranje karbida. Vrijednosti mehaničkih svojstava: tvrdoće i žilavosti, niže su u slučaju pločica uz dodatak samo VC. Cr_3C_2 pogoduje homogenosti mikrostrukture, smanjuje rast zrna te uzrokuje povišenje tvrdoće i žilavosti. Veličina zrna WC praha znatno utječe na mehanička svojstva pločica; više vrijednosti tvrdoće, u rasponu 100 - 150 HV, postignute su u slučaju pločica manje veličine zrna polaznog praha čime se potvrđuje tvrdnja da smanjenje veličine zrna utječe na poboljšanje mehaničkih svojstava WC-Co tvrdih metala. Sadržaj Co, posebice tijekom sinter HIP- postupka, utječe na zahtijevani sadržaj C u sustavu - zahtijeva veći sadržaj C u sustavu, utječe na rast WC zrna - veći rast zrna zabilježen kod pločica s manjim sadržajem Co, utječe na stupanj poroziteta - veći stupanj poroziteta uočen je na pločicama s nižim sadržajem Co kao i na postignutu gustoću - niže vrijednosti gustoće postižu pločice s manjim sadržajem Co.

- Postupak metalurgije praha utječe na karakteristike referentnih pločica tvrdoće. Mikrostruktura pločica dobivenih sinter HIP-postupkom homogena je, sitnozrnata, bez porasta veličine zrna, posebice kod najnižih temperatura sinteriranja. Rast zrna, ali i druge mikrostrukturne nepravilnosti poput abnormalnog rasta zrna, grupiranja karbida, uočene su kod pločica dobivenih postupkom sinteriranja u atmosferi vodika posljedica čega je veća nejednolikost tvrdoće ispitne površine. Sinter HIP - postupkom postižu se nešto više

vrijednosti tvrdoće i niže vrijednosti žilavosti u odnosu na postupak sinteriranja u atmosferi vodika.

- Optimalna temperatura sinteriranja rezultira homogenom mikrostrukturom bez značajnog porasta zrna karbidne faze. Porastom temperature sinteriranja dolazi do pojave mikrostrukturnih nepravilnosti pločica sinteriranih u atmosferi vodika. Kod svih pločica zabilježen je pad tvrdoće porastom temperature sinteriranja. Znatno veći pad tvrdoće zabilježen je pri postupku sinteriranja u atmosferi vodika.

- Porast vrijednosti tvrdoće ne dovodi do pada žilavosti. Vrijednosti lomne žilavosti ne mijenjaju se promjenom vrijednosti tvrdoće za sve šarže referentnih pločica tvrdoće što nije karakteristika konvencionalnih WC-Co tvrdih metala kod kojih s padom tvrdoće dolazi do porasta žilavosti ili obrnuto. Na temelju provedenih istraživanja može se zaključiti da smanjenjem veličine WC zrna polaznog praha može postići znatan porast tvrdoće, a da pritom ne dođe do pada žilavosti.

- Mjeriteljske karakteristike razvijenih referentnih pločice tvrdoće bolje su od mjeriteljskih karakteristika postojeće viskokvalitetne referentne pločice stranog proizvođača koja predstavlja standardni referentni materijal. Analizom varijance određeno je da mjesto mjerenja na ispitnoj površini referentnih pločica tvrdoće ne utječe na izmjerene vrijednosti tvrdoće u slučaju oba postupka metalurgije praha. Stoga, ispitnu površinu karakterizira jednolikost tvrdoće kao posljedica optimalnih, ispravno odabranih, parametara tehnoloških postupaka dobivanja te posljedično tome homogenosti mikrostrukture. Jednolikost tvrdoće referentnih pločica tvrdoće bolja je od jednolikosti već postojeće referentne pločice. Standardno odstupanje uslijed nejednolikosti tvrdoće, a samim time i nesigurnost standardnog odstupanja, znatno je manja u slučaju svih podjela razvijenih referentnih pločica tvrdoće po Vickersu optimalnih karakteristika. ***Time je potvrđena hipoteza doktorske disertacije koja glasi da je primjenom nanopraha volfram karbida, uz dodatak inhibitora rasta zrna postupkom metalurgije praha, moguće razviti referentne pločice tvrdoće po Vickersu boljih mjeriteljskih značajki od postojećih.***

- Interkomparacijskim mjerenjima potvrđena je pouzdanost mjerenih rezultata određenih na novo razvijenom sustavu za analizu veličine otiska razvijenog za potrebe doktorske disertacije u Nacionalnom laboratoriju za duljinu, LFSB. Izmjerene referentne vrijednosti tvrdoće na referetnom etalonu tvrdoće i 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

u laboratorijima LIMS-a i LFSB-a razlikuju se od izmjerenih referetnih vrijednosti tvrdoće na primarnom etalonu mikrotvrdoće u PTB-u za vrijednost unutar nesigurnosti tvrdomjera na kojima su provedena mjerenja i nesigurnosti umjeravanja samih pločica. Time se otvara mogućnost LIMS-u i LFSB-u za uključenje u međunarodna interkomparacijska mjerenja te potvrđivanje najbolje mjerne sposobnosti.

- Industrijskom primjenom korištenih postupaka metalurgije praha postiglo bi se smanjenje troškova proizvodnje referentnih pločica tvrdoće po Vickersu kako je navedeno u hipotezi doktorske disertacije. Postupak sinteriranja u atmosferi vodika znatno je jeftiniji od HIP postupka dosada korištenog za razvoj pločica za područje visokih tvrdoća. Jedna od glavnih prednosti sinter HIP-postupka, korištenog za razvoj pločica, nad HIP-postupkom upravo je smanjenje troškova kao posljedica primijene višestruko nižih pritisaka, ali i jednog kombiniranog ciklusa tijekom kojeg se odvija sinteriranje u vakuumu i HIP.

Iz svega navedenog proizlazi ***znanstveni doprinos*** doktorske disertacije:

- razvoj materijala postupkom metalurgije praha polaznih karakteristika prvi puta primijenjenih za izradu referentnih pločica tvrdoće po Vickersu koje posjeduju mjeriteljske značajke bolje od postojećih za područje visokih tvrdoća
- proširenje spektra materijala i postupaka dobivanja metodom metalurgije praha za referentne pločice tvrdoće na svjetskoj razini, uz manje troškove
- postizanje mikrostrukturnih i mjeriteljskih karakteristika koje utječu na smanjenje mjerne nesigurnosti umjeravanja referentnih pločica, a posljedično tome i mjerenja tvrdoće općenito

U nastavku istraživanja biti će provedena analiza postojanosti tvrdoće razvijenih referentnih pločica tvrdoće po Vickersu kroz duži vremenski period koju nije bilo moguće provesti tijekom izrade doktorske disertacije jer zahtijeva vremenski odmak. Kroz analizu stabilnosti tj. postojanosti tvrdoće kroz duži vremenski period očekuju se pozitivni rezultati te potvrđivanje razvijenih pločica tvrdoće referentnim materijalima. Time bi se doprinijelo osiguranju mjerene sljedivosti za područje tvrdoće približno 2000 HV te postiglo poboljšanje mjerene sposobnosti primarnih i referentnih etalona tvrdoće za područje visokih tvrdoća na svjetskoj razini.

LITERATURA

[1] Takashi Yamomoto: Role and Use of Standard Hardness Blocks, Journal of Material Testing Research Assoc., 54,2p.131, 2009.

[2] Rugkanawan Kongkavitool, Satoshi Takagi, Takashi Usuda: Test-Location Specification by means of Hardness Mapping on Vickers Block Surface, Hardmeko 2007, Recent Advancement of Theory and Practice in Hardness Measurement, 19-21 November, 2007, Japan

[3] Takashi Yamamoto, Massayuki Yamamoto, Kensuke Miyahara - Accuracy of Standard Blocks for Hardness and Uncertainty of Hardness, XIX IMECO World Congress, Fundamental and Applied Metrology, September 6-11, 2009, Lisbon, Portugal

[4] Hiroshi Yamamoto, Takashi Yamamoto: Development of high-accuracy Hardness Standard Blocks in Japan and Future Outlook, Hardmeko 2007.

[5] Željko Alar - Analiza utjecajnih faktora na mjernu nesigurnost etalonskog tvrdomjera, Doktorska disertacija, 2008.

[6] HRN EN ISO 6507-3: Metalni materijali - Ispitivanje tvrdoće prema Vickersu - 3. dio: Umjeravanje etalonskih pločica, International Standardisation Organisation 6507-3:2005

[7] S. Jakovljević, S. Šolić, T. Aleksandrov, Ž. Alar: Application of Scanning Electron Microscope for the Analysis of Reference Hardness Block Surface Quality - XIX IMECO World Congress, Fundamental and Applied Metrology, September 6-11, 2009, Lisbon, Portugal

[8] George D. Guinn, Robert Gettingss, Lewis K. Ives - A Standard Reference Material for Vickers Hardness of Ceramics and Hardmetals, Hardmeko 2004, Hardness Measurements Theory and Application in Laboratories and Industries, 11-12 November, 2004, Washington, D.C., USA

[9] Takashi Yamamoto, Masayuki Yamamoto, Satoshi Takagi: Current status of rebound hardness test blocks in Japan and outlook, IMECO 2010 TC3, TC5 and TC22 Conferences, Metrology in Modern Context, November 22-25, 2010, Pattaya, Thailand

[10] Stephen A. Hewitt, Kevin A. Kibble: Effects of ball milling time on the synthesis and consolidation of nanostructured WC-Co composites, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 27, 2009. Elsevier Ltd.

[11] Jonathan Weidow, Susane Norgren, Hans-Olof Andren: Effect of V, Cr and Mn additions on the microstructure of WC-Co, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. Elsevier Ltd.

[12] A.S.Kurlov, A.A.Rempel: Effect of WC Nanoparticle Size on the Sintering Temperature, Density and Microhardness of WC-8wt%Co Alloys, Inorganic Materials, 2009; Vol. 45, No.4 pp.380-385

[13] Ken Brooks: Key addition to WC-based hardmetals, July/August 2010., Elsevier Ltd.

[14] Henk van der Berg: Hardmetals: Trends in development and application, Powder Metallurgy 2007, Vol. 50

[15] Ken Brooks: Different ways to bind the very hard with the ultra small, January 2006, Elsevier Ltd.

[16] International Vocabulary of Metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), 3rd edition, 2008 version with minor corrections

[17] F. Petik: Metrology of hardness testing (A survey of publications and research work 1950-1995), Budapest 1996

[18] F. Petik: Factors influencing hardness measurement (A systematic survey of research results), Bureau International de Metrologie Legale11, rue Turgot- 75009Paris, France, 1983.

[19] M. Franz: Mehanička svojstva materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998.
[20] http://www.twi.co.uk/technical-knowledge/job-knowledge/hardness-testing-part-1-074/
[21] K. Kupiec, P. Konieczka, J. Namiesnik: Prospects for the Production, Research and Utilization of Reference Materials, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 39:311-322, 2009.
[22] http://www.buehler.ca/testblock1.htm
[23] HRN EN ISO 6506-3: Metalni materijali - Ispitivanje tvrdoće prema Brinellu - 3. dio: Umjeravanje etalonskih pločica, International Standardisation Organisation 6506-3:2005
[24] A.C. Vidal, A.R. Martins, I. Caminha, A. da Cunha Rocha, S.P. Oliveira - The Influence of Thickness of the Non Uniformity Values of Rockwell B Hardness Standard Blocks - 11th Conference on Hardness Measurement, Celle, Germany, 2002
[25] George D. Guinn, Robert Gettingss, Lewis K. Ives - A Standard Reference Material for Vickers Hardness of Ceramics and Hardmetals, Hardmeko 2004, Hardness Measurements Theory and Application in Laboratories and Industries, 11-12 November,2004, Washington, D.C., USA
[26] ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, 1998.
[27] Jakob Kübarsepp: Technology of full density powder materials and products, Institute of Materials Engineering, Tallinn University of Technology
[28] C.M. Fernandes, A.M.R. Senos: Cemented carbide phase diagram: A review, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. Elsevier Ltd., 405-418
[29] http://www.calphad.com/tungsten-cobalt-carbon.html
[30] Gopal S. Upadhyaya: Cemented Tungsten Carbide: Production, Properties and Testing, Noyes Publications, 1998.
[31] B. Roebuck, M. Gee, E.G. Bennett, R. Morrell, Centre for Materials Measurement and Technology, NPL: A National Measurement Good Practice Guide No. 20, Mechanical Tests for Hardmetals, Crown Copyright 1999.
[32] http://www.hero-m.mse.kth.se/page.php?pid=141
[33] EN ISO 4499-2:2008: Hardmetals - Metallographic determination of microstructure - Part 2: Measurement of WC grain size
[34] http://www.hardmaterials.sandvik.com/
[35] Henk van den Berg: Hardmetals: Trends in development and application, Powder Metallurgy 2007, vol.50
[36] G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. van den Berg, J. Schmidt, T. Gestrich. G. Leitner: Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts, Internal journal of Refractory Metals and Hard Materials 20, 2002, 3-22
[37] Z. Yao, J.J. Stiglich, T.S. Sudarshan: Nano-grained Tungsten carbide-Cobalt (WC-Co), Mater Modif 1999:1–27
[38] P.C. Angelo, R. Subramanian: Powder Metallurgy: Science, technology and Applications, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2008.
[39] www.ffri.uniri.hr/~zvonimir/.../2%20Metalurgija%20praha.doc
[40] Gopal S. Upadhyaya: Powder Metallurgy Technology, Cambridge International Science publishing
[41] http://www.mineralballmill.com/images/Planetary-Ball-Mill.jpegC.
[42] http://carterpottery.blogspot.hr/2011/01/secret-to-perfect-terra-sig-ball-mill.html
[43] https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=ball+mill
[44] Suryanararayana: Mechanical alloying and milling, Progress in Material Science 46, 2001. 1-184

[45] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=methods_of_shape_forming_ceramic_powdershttp://www.iwm.rwth-aachen.de/index.php?id=549
[46] http://www.iwm.rwth-aachen.de/index.php?id=549
[47] Xu Wang: Grain growth, densification and mechanical properties of nanocristaline WC-Co, ProQuest Dissertation and Thesis, 2008.
[48] Ken Brooks: Different ways to bind the very hard with the ultra small, January 2006, Elsevier Ltd
[49] http://www.tescan.com
[50] http://www.hoppebaumdienst.de/Barat_Carbide_Group_Grades.pdf
[51] HRN EN ISO 3369:2011 - Nepropusni sinterirani metalni materijali i tvrdi metali - Određivanje gustoće
[52] HRN EN ISO 4499-1:2011 - Metalografsko određivanje mikrostrukture - 1. dio: Fotomikrografija i opisivanje
[53] HRN EN ISO 4499-2:2011. Naslov (HR): Tvrdi metali - Metalografsko određivanje mikrostrukture - 2. dio: Mjerenje WC veličine zrna
[54] ISO 28079:2009: Hardmetals - Palmqvist toughness test
[55] http://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/fachabteilungen/abteilung_5/qmh/qmh_5_kap_31_v07.pdf
[56] N. Šakić: Statistika: Predavanje 20 - Analiza varijance, Fakultet strojarstva i brodogradnje

ŽIVOTOPIS

Tamara Aleksandrov Fabijanić rođena je 16. veljače 1979. u Zagrebu gdje je završila osnovnu školu Ivana Filipovića te 1997. godine VII Gimnaziju. Nakon završetka srednjoškolskog obrazovanja 1997. godine upisuje Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu kojeg završava 2005. Tijekom studija boravila je pet mjeseci u SAD-u u sklopu studentskog programa Work Experience USA. Odmah nakon završetka fakulteta zapošljava se kao znanstveni novak, asistent, u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Osim nastavnog i znanstvenog rada na području materijala, sudjeluje i na području ispitivanja i umjeravanja mjerila sile i tvrdoće te ispitivanja mehaničkih svojstava materijala. Sudjeluje na znanstvenom projektu Unapređenje mjerne sposobnosti referentnog etalona sile te je objavila niz znanstvenih radova. Pohađala je edukacijski seminar "Training for managers of DZM and national calibration laboratories on internal auditing, implementing quality system documentation and uncertainty calculations" te se stručno usavršavala u Hrvatskoj i inozemstvu. Članica je Hrvatskog društva za materijale i tribologiju (HDMT). Koristi se engleskim i pasivno njemačkim jezikom. Udana je i majka dvojice sinova.

BIOGRAPHY

Tamara Aleksandrov Fabijanić was born on 16th of February 1979 in Zagreb. She finished primary school of Ivan Filipović in Zagreb and in 1997 finished VII Gymnasium in Zagreb. She graduated at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval architecture, University of Zagreb in 2005. During studying she spend five mounts in the USA in the student program Work Experience USA. Right after the graduation she was employed at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval architecture, University of Zagreb as young scientist. Apart from teaching and scientific activities in the field of materials she is actively involved in the testing and calibration of force and hardness and testing mechanical properties of materials. She participates on the scientific project and she published number of scientific papers. She attended the seminar on "Training for managers of DZM and national calibration laboratories on internal auditing, implementing quality system documentation and uncertainty calculations" and she improved her knowledge and competency by professional trainings at home and abroad. She is a member of the Croatian Society of Materials and Tribology. She uses English fluently and German. She is married and has two sons.

PRILOZI

Tablica

Tablica P-5.1. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 uzorka SV 1 - 2 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	9,807 N	Temperatura	21±1°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1045 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja

Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala			Aritmetička sredina dijagonala $\overline{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1	Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
		d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm				
A1B1	1	0,03188	0,03175	0,03182	0,03170	1832,2	1846,4	**0,73**
	2	0,03167	0,03150	0,03159		1858,9		
	3	0,03178	0,03159	0,03169		1847,2		
	4	0,03177	0,03165	0,03171		1844,3		
	5	0,03174	0,03159	0,03167		1849,6		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00007		7,858		
A1B2	1	0,03188	0,03179	0,03184	0,03175	1829,9	1840,3	**0,52**
	2	0,03170	0,03177	0,03174		1841,4		
	3	0,03178	0,03165	0,03172		1843,7		
	4	0,03186	0,03168	0,03177		1837,4		
	5	0,03170	0,03164	0,03167		1849,0		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00006		7,176		
A1B3	1	0,03178	0,03163	0,03169	0,03172	1847,2	1842,7	**0,74**
	2	0,03188	0,03163	0,03188		1824,7		
	3	0,03189	0,03153	0,03169		1846,6		
	4	0,03178	0,03165	0,03172		1843,2		
	5	0,03183	0,03186	0,03165		1851,9		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00009		10,547		

Tablica P-5.1. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 uzorka SV 1 - 2 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	9,807 N	Temperatura	21±1°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1045 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja

Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm	Aritmetička sredina dijagonala $\overline{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1	Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
A1B4	1	0,0318	0,03177	0,03179	0,03177	1835,6	1837,5	0,57
	2	0,0318	0,03156	0,03168		1847,8		
	3	0,03183	0,03189	0,03186		1827,0		
	4	0,03199	0,03156	0,03178		1836,8		
	5	0,03183	0,03166	0,03175		1840,3		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00007		7,556		
A2B1	1	0,03179	0,03162	0,03171	0,03169	1844,9	1847,3	0,63
	2	0,03174	0,03165	0,03170		1846,1		
	3	0,03160	0,03154	0,03157		1860,7		
	4	0,03175	0,03162	0,03169		1847,2		
	5	0,03189	0,03165	0,03177		1837,4		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00007		8,456		
A2B2	1	0,03174	0,03163	0,03169	0,03172	1847,2	1842,7	0,74
	2	0,03189	0,03187	0,03188		1824,7		
	3	0,03173	0,03165	0,03169		1846,6		
	4	0,03166	0,03178	0,03172		1843,2		
	5	0,03166	0,03163	0,03165		1851,9		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00009		10,547		

Tablica P-5.1. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 uzorka SV 1 - 2 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Mjeriteljski uvjeti		Okolišni uvjeti	
Primijenjeno opterećenje	9,807 N	Temperatura	21±1°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1045 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja

Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala			Aritmetička sredina dijagonala $\overline{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1	Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
		d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm				
A2B3	1	0,03185	0,03198	0,03192	0,03182	1820,7	1831,4	**0,52**
	2	0,03173	0,03185	0,03179		1835,0		
	3	0,03190	0,03178	0,03184		1829,3		
	4	0,03173	0,03177	0,03175		1839,7		
	5	0,03188	0,03175	0,03182		1832,2		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00006		7,093		
A2B4	1	0,03179	0,03199	0,03189	0,03182	1823,6	1831,1	**0,46**
	2	0,03187	0,03185	0,03186		1827,0		
	3	0,03188	0,03169	0,03179		1835,6		
	4	0,03179	0,03189	0,03184		1829,3		
	5	0,03189	0,03160	0,03175		1840,3		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00006		6,732		

Tablica P-5.2. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 pločice SH 1 - 1 na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	9,807 N	Temperatura	19,8°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1055 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	15 s	Vlažnost	30,2

Rezultati mjerenja

Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala d_1, mm	d_2, mm	d, mm	Aritmetička sredina dijagonala $\overline{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1	Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
A1B1	1	0,03118	0,03087	0,03103	0,03099	1926,7	1930,6	**0,35**
	2	0,03113	0,03070	0,03092		1940,4		
	3	0,03113	0,03087	0,03100		1929,8		
	4	0,03118	0,03087	0,03103		1926,7		
	5	0,03113	0,03087	0,03100		1929,8		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00005		5,665		
A1B2	1	0,03118	0,03083	0,03101	0,03095	1929,1	1936,4	**0,29**
	2	0,03113	0,03074	0,03094		1937,9		
	3	0,03118	0,03066	0,03092		1939,8		
	4	0,03109	0,03083	0,03096		1934,8		
	5	0,03109	0,03074	0,03092		1940,4		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00004		4,605		
A1B3	1	0,03109	0,03087	0,03098	0,03096	1932,3	1934,8	**0,57**
	2	0,03118	0,03096	0,03107		1921,1		
	3	0,03109	0,03079	0,03094		1937,3		
	4	0,03109	0,03074	0,03092		1940,4		
	5	0,03105	0,03074	0,03090		1942,9		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00007		8,627		

Tablica P-5.2. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 pločice SH 1 - 1 na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	9,807 N	Temperatura	19,8°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1055 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	15 s	Vlažnost	30,2

Rezultati mjerenja

Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm	Aritmetička sredina dijagonala $\overline{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1	Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
A1B4	1	0,03113	0,03066	0,03090	0,03096	1942,9	1934,9	**0,57**
	2	0,03126	0,03079	0,03103		1926,7		
	3	0,03113	0,03087	0,03100		1929,8		
	4	0,03109	0,03061	0,03085		1948,6		
	5	0,03113	0,03092	0,03103		1926,7		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00008		10,166		
A2B1	1	0,03126	0,03079	0,03103	0,03101	1926,7	1928,4	**0,56**
	2	0,03113	0,03070	0,03092		1940,4		
	3	0,03131	0,03087	0,03109		1918,6		
	4	0,03122	0,03074	0,03098		1932,3		
	5	0,03113	0,03096	0,03105		1924,2		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00007		8,298		
A2B2	1	0,03126	0,03087	0,03107	0,03098	1921,7	1932,5	**0,47**
	2	0,03105	0,03079	0,03092		1939,8		
	3	0,03109	0,03079	0,03094		1937,3		
	4	0,03118	0,03079	0,03099		1931,6		
	5	0,03113	0,03083	0,03098		1932,3		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00006		6,944		

Tablica P-5.2. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 pločice SH 1 - 1 na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Mjeriteljski uvjeti								
Primijenjeno opterećenje		9,807			**Okolišni uvjeti**		Temperatura	19,8°C
Brzina opterećivanja		0,1mm/s					Tlak	1055 hPa
Vrijeme primjene opterećenja		15 s					Vlažnost	30,2
Rezultati mjerenja								
Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm	Aritmetička sredina dijagonala $\overline{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1	Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
A2B3	1	0,03122	0,03088	0,03105	0,03097	1923,6	1934,2	**0,63**
	2	0,03100	0,03092	0,03096		1934,8		
	3	0,03126	0,03079	0,03103		1926,7		
	4	0,03113	0,03074	0,03094		1937,9		
	5	0,03105	0,03066	0,03086		1947,9		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00008		9,657		
A2B4	1	0,03105	0,03083	0,03094	0,03092	1937,3	1939,8	**0,57**
	2	0,03100	0,03061	0,03081		1954,3		
	3	0,03113	0,03083	0,03098		1932,3		
	4	0,03113	0,03066	0,03090		1942,9		
	5	0,03113	0,03083	0,03098		1932,3		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00007		9,211		

Tablica P-5.3. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 uzorka SV 1 - 2 na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	9,807 N	Temperatura	21±1°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1045 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja

Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala			Aritmetička sredina dijagonala $\overline{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1	Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
		d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm				
A1B1	1	0,03174	0,03157	0,03166	0,03155	1850,7	1862,9	0,68
	2	0,03166	0,03122	0,03144		1876,1		
	3	0,03179	0,03135	0,03157		1860,7		
	4	0,03170	0,03144	0,03157		1860,7		
	5	0,03174	0,03131	0,03153		1866,0		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00008		0,00005		
A1B2	1	0,03183	0,03153	0,03168	0,03162	1847,8	1855,3	0,44
	2	0,03179	0,03157	0,03168		1847,8		
	3	0,03174	0,03144	0,03159		1858,4		
	4	0,03174	0,03144	0,03159		1858,4		
	5	0,03170	0,03138	0,03154		1864,3		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}								
A1B3	1	0,03174	0,03148	0,03161		1856,0	1868,1	0,76
	2	0,03187	0,03140	0,03164		1853,1		
	3	0,03161	0,03118	0,03140		1881,5		
	4	0,03166	0,03126	0,03146		1873,7		
	5	0,03166	0,03122	0,03144		1876,1		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00011		12,732		

Tablica P-5.3. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 uzorka SV 1 - 2 na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Mjeriteljski uvjeti		**Okolišni uvjeti**	
Primijenjeno opterećenje	9,807 N	Temperatura	21±1°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1045 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja

Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm	Aritmetička sredina dijagonala $\overline{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1	Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
A1B4	1	0,03174	0,0314	0,03157	0,03161	1860,7	1856,6	0,43
	2	0,03174	0,0314	0,03157		1860,7		
	3	0,03183	0,03126	0,03155		1863,7		
	4	0,03192	0,0314	0,03166		1850,1		
	5	0,03183	0,03153	0,03168		1847,8		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00007		8,001		
A2B1	1	0,03174	0,03131	0,03153	0,03154	1866,0	1863,9	0,63
	2	0,03174	0,03113	0,03144		1876,7		
	3	0,03179	0,03122	0,03151		1868,4		
	4	0,03179	0,03144	0,03162		1855,4		
	5	0,03183	0,03144	0,03164		1853,1		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00008		9,727		
A2B2	1	0,03174	0,03131	0,03153	0,03154	1866,0	1863,9	0,63
	2	0,03174	0,03113	0,03144		1876,7		
	3	0,03179	0,03122	0,03151		1868,4		
	4	0,03179	0,03144	0,03162		1855,4		
	5	0,03183	0,03144	0,03164		1853,1		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00008		9,727		

Tablica P-5.3. - Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 uzorka SV 1 - 2 na primarnom etalonu tvrdoće

Mjeriteljski uvjeti		Okolišni uvjeti	
Primijenjeno opterećenje	9,807 N	Temperatura	21±1°C
Brzina opterećivanja	0,1mm/s	Tlak	1045 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Rezultati mjerenja

Oznaka podjele	Broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala			Aritmetička sredina dijagonala $\overline{d}$, mm	Očitana vrijednost tvrdoće, HV 1	Srednja vrijednost očitanih tvrdoća, HV1	U_{rel}, %
		d_1, mm	d_2, mm	d_{sr}, mm				
A2B3	1	0,03179	0,03144	0,03162	0,03164	1855,4	1852,2	0,74
	2	0,03174	0,03140	0,03157		1860,7		
	3	0,03188	0,03161	0,03175		1840,3		
	4	0,03161	0,03144	0,03153		1866,0		
	5	0,03192	0,03160	0,03176		1838,5		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00011		12,288		
A2B4	1	0,03179	0,03161	0,03170	0,03166	1845,5	1850,1	0,69
	2	0,03187	0,03166	0,03177		1837,9		
	3	0,03192	0,03153	0,03173		1842,6		
	4	0,03179	0,03135	0,03157		1860,7		
	5	0,03161	0,03148	0,03155		1863,7		
Standardno odstupanje, s_{xCRM-2}				0,00010		11,429		

Tablica P-6.1. - Model analize varijance tvrdoće HV1 referentne pločice SV 1 - 2 izmjerene na 1D sustavu za umjeravanje mjernih skala

Redni broj mjerenja	Podjela							
	A1B1	A1B2	A1B3	A1B4	A2B1	A2B2	A2B3	A2B4
1.	1832,2	1829,9	1847,2	1835,6	1844,9	1847,2	1820,7	1823,6
2.	1858,9	1841,4	1824,7	1847,8	1846,1	1824,7	1835,0	1827,0
3.	1847,2	1843,7	1846,6	1827,0	1860,7	1846,6	1829,3	1835,6
4.	1844,3	1837,4	1843,2	1836,8	1847,2	1843,2	1839,7	1829,3
5.	1849,6	1849,0	1851,9	1840,3	1837,4	1851,9	1832,2	1840,3
$\overline{X}_j$	**1846,4**	**1840,3**	**1842,7**	**1837,5**	**1847,3**	**1842,7**	**1831,4**	**1831,1**

Tablica P-6.2. - Model analize varijance tvrdoće HV1 referentne pločice SV 1 - 2 izmjerene na primarnom etalonu mikrotvrdoće

Redni broj mjerenja	Podjela							
	A1B1	A1B2	A1B3	A1B4	A2B1	A2B2	A2B3	A2B4
1.	1850,7	1847,8	1856,0	1860,7	1858,4	1866,0	1855,4	1845,5
2.	1876,1	1847,8	1853,1	1860,7	1863,7	1876,7	1860,7	1837,9
3.	1860,7	1858,4	1881,5	1863,7	1868,4	1868,4	1840,3	1842,6
4.	1860,7	1858,4	1873,7	1850,1	1853,1	1855,4	1866,0	1860,7
5.	1866,0	1864,3	1876,1	1847,8	1848,4	1853,1	1838,5	1863,7
$\overline{X}_j$	**1862,9**	**1855,3**	**1868,1**	**1856,6**	**1858,4**	**1863,9**	**1852,2**	**1850,1**

Tablica P-6.3. - Analiza varijance tvrdoća HV1 određenih na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala pločice SV 1 - 2

Varijanca	Zbroj kvadrata odstupanja	Stupanj slobode	Procjena varijance, srednji kvadrat odstupanja	$F_{rač.}$	$F_0(\alpha=0,01)$
Između podjela	**1325,8**	7	**189,407**	**2,580**	3,25
Unutar podjela	**2280,8**	32	**71,276**	-	-
Ukupna	**3606,7**	40	-	-	-

Tablica P-6.4. - Odstupanje od referentne vrijednosti i nejednolikost tvrdoće podjela pločice SV 1 - 2 na 1D sustavu za umjeravanje preciznih mjernih skala

Referentna vrijednost tvrdoće	Oznaka podjele	Srednja vrijednost tvrdoće	Devijacija HV	Pogreška točnosti E_{rel} %	Nejednolikost U_{rel}, %
1839,8	A1B1	1846,4	6,64	0,361	0,726
	A1B2	1840,3	0,47	0,025	0,520
	A1B3	1842,1	0,35	0,019	0,710
	A1B4	1837,5	0,35	0,019	0,441
	A2B1	1847,3	7,45	0,405	0,631
	A2B2	1842,7	2,92	0,159	0,741
	A2B3	1831,4	-8,43	0,458	0,519
	A2B4	1831,1	-8,66	0,471	0,456

Tablica P-6.5. - Analiza varijance tvrdoća HV1 određenih na primarnom etalonu mikrotvrdoće SV 1 - 2

Varijanca	Zbroj kvadrata odstupanja	Stupanj slobode	Procjena varijance, srednji kvadrat odstupanja	$F_{rač.}$	$F_0(\alpha=0,01)$
Između podjela	1325,6	7	189,366	1,914	3,25
Unutar podjela	3165,3	32	98,917	-	-
Ukupna	4490,9	40	-	-	-

Tablica P-6.6.- Odstupanje od referentne vrijednosti te jednolikost tvrdoće uzorka SV 1 - 2 na primarnom etalonu tvrdoće

Referentna vrijednost tvrdoće	Oznaka podjele	Srednja vrijednost tvrdoće	Devijacija HV	Pogreška točnosti E_{rel} %	Nejednolikost U_{rel}, %
1858,6	A1B1	1862,9	4,5	0,24	0,681
	A1B2	1855,3	-3,1	0,166	0,443
	A1B3	1868,1	9,7	0,521	0,762
	A1B4	1856,6	-1,8	0,096	0,427
	A2B1	1858,4	0	0,001	0,538
	A2B2	1863,9	5,5	0,297	0,634
	A2B3	1852,2	-6,2	0,335	0,743
	A2B4	1850,1	-8,3	0,448	0,695